

# EINFLUSS VON WASSERSTOFF AUF DAS ALTERUNGSVERHALTEN VON $\text{InGaAlP}$ LEUCHTDIODEN

## Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Cynthia-Corinna Karl

Regensburg, Juli 2014



Universität Augsburg  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche  
Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Brütting

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Das InGaAlP Materialsystem . . . . .	10
2.1.1	Kristallstruktur . . . . .	11
2.1.2	Epitaktisches Wachstum . . . . .	11
2.2	InGaAlP-Leuchtdioden . . . . .	13
2.2.1	Aufbauprinzip von Leuchtdioden . . . . .	13
2.2.2	Lichtauskopplung und Dünnschichttechnologie . . . . .	16
2.3	Theoretische Beschreibung - Die Quanteneffizienz . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Alterung von LEDs</b>	<b>23</b>
3.1	Alterungsmechanismen in InGaAlP Leuchtdioden . . . . .	24
3.2	Defekte und Defektreaktionen . . . . .	25
3.2.1	Defektarten . . . . .	25
3.2.2	Thermische Defektreaktionen . . . . .	27
3.2.3	Rekombinationsunterstützte Defektreaktionen . . . . .	28
3.3	Alterungsmodell nach Lam . . . . .	30
3.4	Untersuchungsmethoden zur Alterung . . . . .	33
3.4.1	Elektrische Alterung . . . . .	33
3.4.2	Optische Alterung . . . . .	36
3.4.3	Vergleich zwischen elektrischer und optischer Alterung . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Überlagerung verschiedener Alterungsmechanismen</b>	<b>41</b>
4.1	Modell . . . . .	41
4.2	Variation in der Stresslaserleistung . . . . .	44
4.3	Variation der Messlaserleistung . . . . .	46
4.4	Simulationen mit SimWindows . . . . .	48
4.4.1	Fazit . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Trennung der überlagerten Alterungsmechanismen</b>	<b>55</b>
5.1	Simulation - Photolumineszenz unter Rückwärtsspannung . . . . .	55

---

5.2	Experiment - Photoalterung unter Rückwärtsspannung . . . . .	57
5.2.1	Messung unter Rückwärtsspannung . . . . .	59
5.2.2	Stressen unter Rückwärtsspannung . . . . .	61
5.3	Fazit . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Einfluss von Wasserstoff auf das Alterungsverhalten von InGaAlP-LEDs</b>	<b>63</b>
6.1	Allgemeines zu Wasserstoff in Halbleitern . . . . .	64
6.2	Einfluss von Wasserstoffplasma auf InGaAlP-Strukturen . . . . .	66
6.2.1	Verfahren zum Einbringen von Wasserstoff in Halbleiter . . . . .	67
6.2.2	Unmittelbare Folgen der Wasserstoffanreicherung . . . . .	68
6.3	Photoalterungsverhalten von wasserstoffimplantierten Proben . . . . .	76
6.3.1	Photoalterung ohne Rückwärtsspannung . . . . .	76
6.3.2	Photoalterung unter Rückwärtsspannung . . . . .	78
6.3.3	Simulation und Interpretation . . . . .	82
6.4	Einfluss des Aussetzens der Epitaxie in Wasserstoffplasma auf das elektrische Alterungsverhalten von InGaAlP-LEDs . . . . .	88
6.4.1	Elektrisches Alterungsverhalten und DLTS-Untersuchung der wasserstoffarmen Referenzprobe . . . . .	89
6.4.2	Elektrisches Alterungsverhalten und DLTS-Untersuchung der wasserstoffreichen Probe . . . . .	93
6.5	Fazit . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Folgerungen</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Felddomänen in Übergittern</b>	<b>107</b>
<b>B</b>	<b>Deep level transient spectroscopy (DLTS)</b>	<b>111</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Bereits 1907 entdeckte Henry Joseph Round 1907, dass das Anlegen einer Spannung, an einen Siliziumcarbid-Kristall diesen zum leichten Glimmen bringt. Das bemerkenswerte an dieser Entdeckung war, dass sich das Material dabei nicht signifikant erwärmte [1], wie es bei den Glühdrähten der damals bekannten Glühlampen der Fall war. Zu diesem Zeitpunkt konnte er noch nicht ahnen, dass seine Entdeckung hundert Jahre später schließlich das Ende der Glühlampen-Ära besiegeln wird. Auf Grund des damals noch nicht vorhandenen Wissens über Halbleiter geriet der nach seinem Entdecker benannte Round-Effekt jedoch wieder in Vergessenheit bevor sich 20 Jahre später Oleg Wladimirowitsch Lossew der Untersuchung dieses Effekts erneut widmete, in der Vermutung, dass es sich hierbei um die Umkehrung des Photoelektrischen Effekts handelte [2]. Insbesondere erkannte Lossew das technische Potential seiner Beobachtung und lies die Verwendung des Lumineszenzeffekts und dessen Detektion in Siliziumcarbid-Kristallen zu Zwecken der schnellen Datenübertragung mit Hilfe von Licht patentieren [3]. Dennoch dauerte es weitere 35 Jahre bis Nick Holonyak die ersten im sichtbaren Spektralbereich emittierenden Leuchtdioden und Halbleiterlaser verwirklichen konnte [4], welche auf dem GaP und GaAsP Materialsystem beruhten.

Während die ersten lichtemittierenden Halbleiterbauteile noch von einer sehr schlechten Effizienz und Lebensdauer geprägt waren und häufig bereits nach wenigen Sekunden oder Minuten Betrieb ausfielen [5], setzte ab diesem Zeitpunkt eine kontinuierliche Verbesserung und Weiterentwicklung optoelektronischer Bauelemente ein. Diese zielte neben einer effizienteren Lichtausbeute auch immer auf eine Verbesserung des Alterungsverhaltens der Bauteile und ihrer Lebensdauer ab. Diese permanente Weiterentwicklung führte dazu, dass heutige Hocheffizienzdioden eine Lebensdauer von mehreren zehntausend Stunden aufweisen [6]. Bei der Optimierung des Alterungsverhaltens von Leuchtdioden wird jedoch nicht nur auf eine möglichst lange Lebensdauer abgezielt. Des Weiteren sollte die von der Diode emittierte Lichtleistung unter konstanten Betriebsbedingungen während der Zeit bis zum Eintritt des Ausfalls keinen großen Schwankungen unterliegen. Insbesondere für den Fall, dass die Leuchtdioden in RGB-Lösungen zur Erzeugung von weißem Licht durch Farbmischung eingesetzt werden, wirken sich bereits geringe Schwankungen in der Lichtintensität

einer der darin verbauten Dioden während des Betriebs auf den Gesamtfarbort der Lichtquelle aus.

Trotz jahrzehntelanger Forschung sind viele Details der Degradation von optoelektronischen Bauelementen noch wenig verstanden [7]. Dies liegt unter anderem daran, dass optoelektronische Halbleiterbauteile aus verschiedenen Materialsystemen gefertigt werden, wobei die typischen Degradationsmechanismen von Materialsystem zu Materialsystem unterschiedlich sind. Des Weiteren sind die auftretenden Alterungsmechanismen stark vom exakten Schichtaufbau der Struktur und von den verwendeten Wachstumsbedingungen abhängig. Hinzu kommt, dass in einem Halbleiterbauteil meist mehrere unterschiedliche Degradationspfade und -mechanismen simultan vorliegen und sich die verschiedenen Alterungseffekte auf eine komplizierte Art und Weise überlagern können [8–10]. Die oben genannte Vielzahl an Einflussparametern macht es nahezu unmöglich materialübergreifende und allgemein gültige Aussagen bezüglich der Ursachen und der für die Degradation von Leuchtdioden und Halbleiterlasern verantwortlichen Alterungsmechanismen zu treffen.

Nichtsdestotrotz wird allgemein davon ausgegangen, dass die prinzipielle Ursache für die vom Halbleiter ausgehende Degradation von Leuchtdioden in der während des Betriebs stattfindenden Erzeugung, Ausheilung oder Umkonfiguration von Kristalldefekten liegt. Ebenso wird generell beobachtet, dass die Defektreaktionen zum einen thermisch induziert sind, zum anderen jedoch stark beschleunigt bei der gleichzeitigen Anwesenheit freier Ladungsträger ablaufen, was zur Etablierung des Modells von rekombinationsunterstützten Defektreaktionen geführt hat [11–15]. Ferner besteht allgemeiner Konsens darüber, dass sich schlechte Kristallqualität, sei es durch Verunreinigungen des Halbleiterkristalls durch Fremdatome, oder sei es durch Verspannungen und Versetzungen, in der Regel negativ auf das Alterungsverhalten von optoelektronischen Bauteilen auswirkt. Obgleich durch eine ständige Verbesserung der Wachstumsmethoden inzwischen hochreine Strukturen in sehr guter Kristallqualität gewachsen werden können und die Anzahl der Verunreinigungen und Versetzungen sehr gering ist, so sind sie dennoch nicht gänzlich frei von Defekten. Insbesondere das Vorliegen von Wasserstoff im Kristall wird immer wieder mit Alterungseffekten in Verbindung gebracht. Der Grund hierfür ist, dass einerseits eine Vielzahl an Literatur existiert, die über die verschiedensten Einflüsse berichtet, die Wasserstoff auf ein Material haben kann [16–19], andererseits ein Wasserstoffeintrag aufgrund des Herstellungsprozesses der Leuchtdioden eine unvermeidbare Verunreinigung ist. Ein direkter Nachweis, dass bestimmte Alterungsmechanismen unmittelbar mit dem Vorhandensein von Wasserstoff in InGaAlP-Leuchtdioden korrelieren, fehlt jedoch bisher.

In der hier vorliegenden Arbeit soll das Zusammenspiel unterschiedlicher Alterungsmechanismen in Leuchtdioden, welche auf dem InGaAlP-Materialsystem basieren, untersucht werden und inwiefern die vorliegenden Alterungsmechanismen mit dem in der Probe vorhandenen Wasserstoffgehalt zusammenhängen. Hierfür wird als Ergänzung zu konventio-

nellen elektrischen Alterungsmethoden hauptsächlich ein alternatives kontaktloses optisches Alterungsverfahren verwendet. Dieses optische Verfahren bietet den Vorteil, dass das Alterungsverhalten, welches direkt durch den Epitaxieprozess der Strukturen determiniert ist, untersucht werden kann, ohne dass dieses durch mögliche weitere Degradationsmechanismen überlagert wird, die durch das Aufbringen von elektrischen Kontakten auf die Leuchtdiode oder durch Prozessierungsschritte während der Chipherstellung verursacht werden können. Die im Rahmen der kontaktlosen Alterungsmethode gewonnenen Informationen erlauben es, weitere Einblicke in die während der Alterung im Halbleiter ablaufenden Prozesse zu gewinnen, die über die mit Hilfe von elektrischen Methoden gewonnenen Informationen hinausgehen. Insbesondere wurde diese optische Alterungsmethode im Zuge dieser Arbeit dahingehend erweitert, dass die sich überlagernden Alterungsmechanismen voneinander getrennt detektiert werden können.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen für die vorliegende Arbeit besprochen. Diese beinhalten zum einen Erläuterungen zum Materialsystem der hier untersuchten Leuchtdioden, zum anderen jedoch auch grundlegende Aufbauprinzipien, welche für die Herstellung hocheffizienter Leuchtdioden verwendet werden. Desweiteren wird eine theoretische Beschreibung der elektro-optischen Eigenschaften von Leuchtdioden eingeführt, die in den nachfolgenden Kapitel erneut aufgegriffen werden wird.

Kapitel 3 behandelt das grundlegende Problem der Alterung von Halbleiterbauteilen. Hierfür werden zunächst die möglichen Auswirkungen unterschiedlicher Defektarten auf die elektrischen und optischen Eigenschaften eines Halbleiters besprochen und das Konzept der thermischen und rekombinationsunterstützten Defektreaktionen erklärt, die einem Alterungsmodell nach Lam et al. [20–22] zugrunde liegen. Des Weiteren werden die zu Alterungsanalysen verwendeten Untersuchungsverfahren der elektrischen und optischen Alterung besprochen und miteinander verglichen.

Darauf aufbauend werden in Kapitel 4 die über das optischen Alterungsverfahren gewonnenen Daten mit Hilfe eines mehrkomponentigen Defektevolutionsmodells analysiert. Dieses Modell verknüpft die in den vorangegangenen Kapiteln eingeführte theoretische Beschreibung von Leuchtdioden mittels der Quanteneffizienz mit dem Defektentwicklungsmodell nach Lam et al. [20–22]. Des Weiteren zeigen Simulationsergebnisse eine Abhängigkeit der Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate über die LED-Struktur von der Anregungslaserintensität, was zur Interpretation der experimentellen Daten herangezogen wird. Diese Interpretation wird im daran anschließenden Kapitel 5 überprüft. Hierfür wird zunächst mit Hilfe einer Simulation die Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone unter dem Einfluss eines zusätzlich angelegten elektrischen Feldes untersucht. Basierend auf den durch die Simulation gewonnenen Erkenntnissen, wird die prinzipiell kontaktlose Photoalterungstechnik um elektrische Kontakte ergänzt um diesen zusätzlichen Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Alterungseigenschaften der Strukturen auch experimentell zu untersuchen. Anschließend werden die Simulations-

ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen.

Das sechste Kapitel behandelt den Einfluss von zusätzlich in die Struktur eingebrachten Wasserstoff auf die Eigenschaften einer Leuchtdiode. Dies beinhaltet zum einen grundsätzliche Auswirkungen eines solchen Wasserstoffeintrags auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der LED, zum anderen auch die Auswirkungen auf das an den LED-Strukturen mit Hilfe der optischen Alterungsmethode beobachtbare Degradationsverhalten. Ferner werden die Auswirkungen des Wasserstoffeintrags auch auf das elektrisch messbare Alterungsverhalten an kompletten LED-Chips untersucht. Schließlich wird in diesem Kapitel auch grundsätzlich auf Effekte eingegangen, die eine veränderte Atmosphäre, in der die Probe nach dem Wachstum abgekühlt wird, auf das später an der LED beobachtbare Alterungsverhalten hat. Um einen mikroskopischen Einblick zu bekommen, wie die beobachtbare Alterung mit der Entwicklung der in der Probe vorhandenen Störstellenkonzentration zusammenhängt, wurde die Veränderung der in den Proben vorhandenen Störstellen im Verlauf der Alterung mittels DLTS (engl.: **d**eep **l**evel **t**ransient **s**pectroscopy) untersucht. In Kapitel 7 werden schließlich die im Laufe dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.



# Kapitel 2

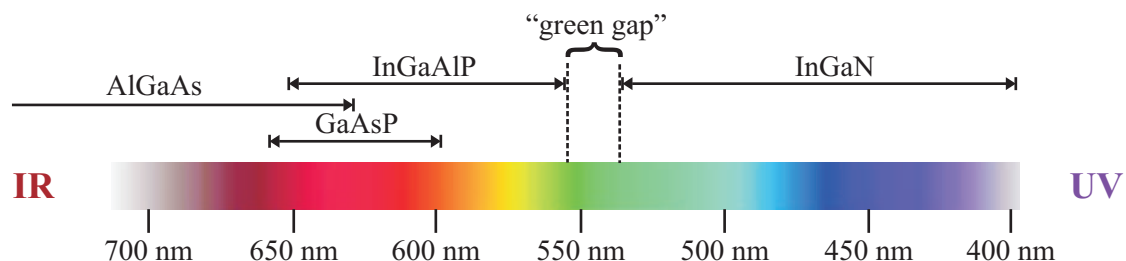
## Grundlagen

Obwohl eine Vielzahl von unterschiedlichen genutzten Materialsystemen für die Herstellung von Leuchtdioden verwendet werden, ist das grundsätzliche Funktionsprinzip bei allen halbleiterbasierten LEDs gleich. Eine leichte Sonderstellung nehmen hierbei neuartige organische Leuchtdioden (OLEDs) ein. Im nachfolgenden Kapitel soll auf die grundsätzliche Funktionsweise von LEDs eingegangen werden.

Für die Herstellung von lichtemittierenden Dioden stehen eine Reihe verschiedener Halbleitermaterialsysteme zur Verfügung, welche, je nach Bandlücke des jeweiligen Kristalls, Licht in unterschiedlichen spektralen Bereichen, vom Infraroten bis ins Ultraviolette, emittieren können. Abbildung 2.1 zeigt verschiedene Materialsysteme und den jeweiligen Spektralbereich, der durch sie abgedeckt wird.

Für nahinfrarot bis in den sichtbaren roten Spektralbereich hat sich das  $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Materialsystem als am effizientesten erwiesen. Bis zu einem Aluminiumgehalt von  $x \leq 45\%$  stellt  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  einen direkten Halbleiter dar, für höhere Aluminiumgehalte wird der Halbleiter indirekt, so dass die strahlende Rekombinationseffizienz stark abnimmt. Dieser Übergang vom direkten zum indirekten Halbleiter entspricht einer Grenzemissionswellenlänge von etwa 621 nm [23]. Mit Hilfe von auf GaAsP basierten Strukturen lassen sich kurzwelligere Leuchtdioden bis zu einer Grenzwellenlänge von etwa 610 nm realisieren.

Um zu noch kürzeren Wellenlängen zu gelangen wurde Anfang der 1990er Jahre das InGaAlP-Materialsystem entwickelt, welches heute das effizienteste Materialsystem für Leuchtdioden, die im Spektralbereich von ca. 650 nm - 555 nm emittieren, darstellt.



**Abbildung 2.1:** Sichtbares Spektrum und verschiedene Halbleitermaterialsysteme, die den jeweiligen Spektralbereich abdecken.

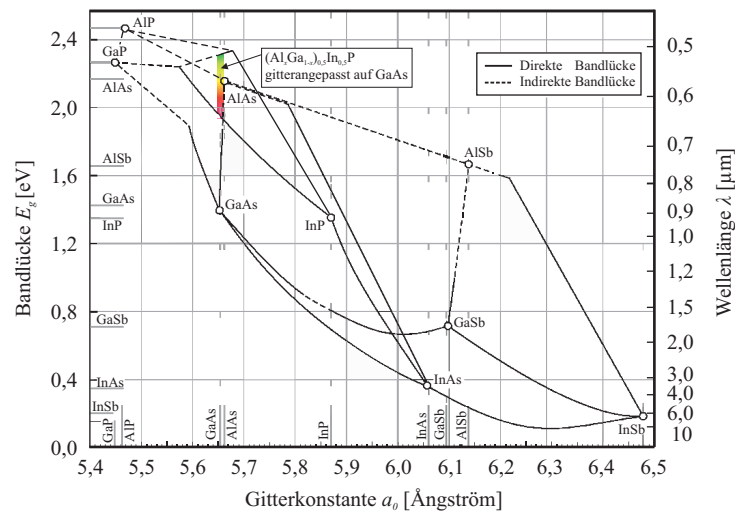
Um zu noch kürzeren Wellenlängen zu gelangen, wird zum InGa<sub>0,52</sub>N-GaN-Materialsystem übergegangen, mit dessen Hilfe sich der Spektralbereich von etwa 530 nm bis ins Ultraviolette abdecken lässt. Im Bereich zwischen 560 nm und 530 nm existieren bis jetzt keine effizienten Leucht- oder Laserdioden. Dieses Problem wird auch häufig als „green gap“ bezeichnet. Allerdings wird in der Entwicklung kontinuierlich daran gearbeitet, dieses „green gap“ zu schließen und die Grenzemissionswellenlängen von InGaAlP- und InGa<sub>0,52</sub>N-Dioden durch geschickte Manipulationen des LED-Aufbaus immer weiter zu verkürzen bzw. zu verlängern.

Im Folgenden soll insbesondere auf LEDs basierend auf dem InGaAlP-Materialsystem eingegangen werden und die Grundlagen zum Funktionsprinzip von Leuchtdioden besprochen werden.

## 2.1 Das InGaAlP Materialsystem

Zur Herstellung von hocheffizienten Leuchtdioden, welche im Spektralbereich von ca. 650 nm - 555 nm emittieren, also den sichtbaren Bereich von rot bis grün abdecken, hat sich das  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$ -Materialsystem als das effizienteste erwiesen. Ein wesentlicher Vorteil dieses Materialsystems ist, dass es für den Fall, dass 52% der Indiumatome durch Gallium- oder Aluminiumatome ersetzt werden gitterangepasst auf GaAs gewachsen werden kann, wovon ausreichende Mengen an Substraten in sehr guter Kristallqualität erhältlich sind. Durch diese Gitterangepasstheit ist es möglich, Strukturen verspannungsfrei und somit mit sehr geringer Versetzungs- und Defektdichte herzustellen. Darüber hinaus lässt sich durch Variation der Aluminium- und Galliumgehalte die Bandlücke und somit die Emissionswellenlänge von  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$  entsprechend verändern ohne die Gitterkonstante zusätzlich zu beeinflussen. Ein Diagramm, das die Bandlücke verschiedener III-V-Halbleiterverbindungen in Abhängigkeit von der Gitterkonstante darstellt ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Während  $\text{Ga}_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$  für einen Aluminiumgehalt von  $x = 0\%$  ein direkter Halbleiter ist, ist  $\text{Al}_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$  mit einem Aluminiumanteil von 100 % ein indirekter. Der Übergang vom direkten zum indirekten Halbleiter für  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$  liegt bei einem Aluminiumgehalt von  $x \approx 0,5$ , was einer Emissionswellenlänge von etwa 555 nm entspricht [24], und somit das kurzwellige Ende der mit Hilfe dieses Materials erreichbaren Emissionswellenlängen darstellt. Jedoch ist bereits vor der Erreichung des Übergangs vom direkten zum indirekten Halbleiter erkennbar, dass die Effizienz von InGaAlP-LEDs mit kürzer werdender Emissionswellenlänge, also zunehmendem Aluminiumgehalt, abnimmt. Der Grund für diese Effizienzabnahme liegt darin, dass mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Energieabstand zwischen dem  $\Gamma$ -Leitungsbandminimum und dem  $X$ -Leitungsbandminimum in  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$  abnimmt. Dies führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeit von Übergängen von Leitungselektronen vom  $\Gamma$ -Leitungsbandminimum inner-



**Abbildung 2.2:** Gitterkonstanten und entsprechende Bandlückenenergien für verschiedene III-V Halbleiter. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer direkten Bandlücke, wohingegen die gestrichelten Linien eine indirekte Bandlücke beschreiben (nach [23]).

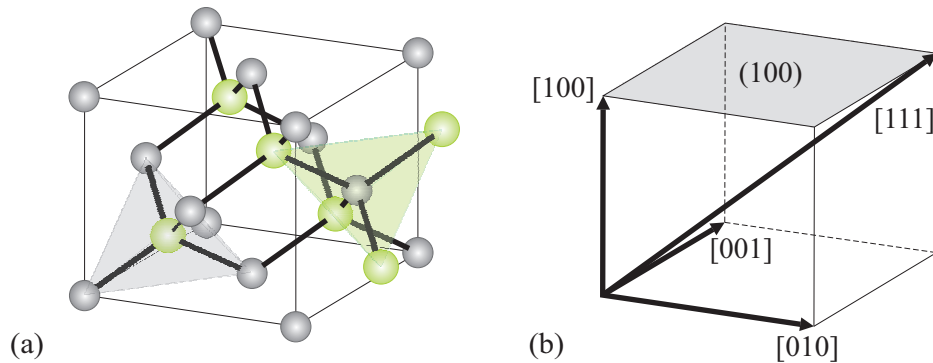
halb der Quantentöpfe der LED in das  $X$ -Leitungsbandminimum der Barrieren mit zunehmendem Aluminiumgehalt sowohl in den Quantentöpfen als auch in den Barrieren zunimmt [25–27].

### 2.1.1 Kristallstruktur

Wie die meisten III-V Halbleiter, mit Ausnahme der Nitride, kristallisiert auch InGaAlP in der Zinkblende-Struktur, was einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit der Basis  $\{(0,0,0), (1/4,1/4,1/4)\}$  entspricht. Im Unterschied zur Diamantstruktur sind die Basisatome bei der Zinkblende-Struktur jedoch nicht alle von derselben Atomsorte. So besetzen die der Gruppe III angehörenden Atome den Platz  $(0,0,0)$  und die der Gruppe V angehörenden Atome den Platz  $(1/4,1/4,1/4)$ . Mit anderen Worten lässt sich die Zinkblende-Struktur als zwei ineinandergestellte kubisch flächenzentrierte Gitter, welche um ein Viertel der kubischen Raumdiagonale zueinander verschoben sind, beschreiben, wobei jedes der beiden Untergitter aus den entsprechenden Gruppe-III- bzw. Gruppe-V-Atomen aufgebaut ist. Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau der Zinkblendekristallstruktur (a) und die zugehörigen Millerschen Indizes (b). Ebenso sind die tetraedrisch angeordneten Verbindungen zwischen den Gruppe-III- und Gruppe-V-Atomen angedeutet.

### 2.1.2 Epitaktisches Wachstum

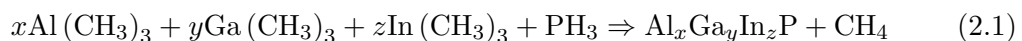
Für die Herstellung von Halbleiterheterostrukturen existieren verschiedene epitaktische Wachstumsverfahren. Aufgrund der hohen erzielbaren Wachstumsraten und nahezu Monolagenkontrolle wird für die industrielle Herstellung von hochreinen einkristallinen InGaAlP-



**Abbildung 2.3:** Zinkblende Struktur (a) mit zusätzlicher Hervorhebung tetraedrisch angeordneten Verbindungen zwischen Gruppe-III- und Gruppe-V-Atomen, wobei jeweils ein Gruppe-V-Atom in der Tetraederlücke skizziert ist (grauer Tetraeder) und ein Gruppe-III-Atom in der Tetraederlücke (grüner Tetraeder). Abbildung (b) zeigt die mit den Millerschen Indizes bezeichneten Kristallrichtungen.

Halbleiterstrukturen das Verfahren der metallorganischen Gasphasenepitaxie MOVPE (engl.: **metal organic vapor phase epitaxy**) verwendet. Da die Wachstumsraten bei der Molekularstrahlepitaxie MBE (engl.: **molecular beam epitaxy**) im Vergleich dazu wesentlich geringer sind, findet dieses Verfahren im Rahmen kommerzieller Massenproduktion keine Anwendung. Die Ausgangsstoffe, welche zum Kristallwachstum mittels MOVPE benötigt werden, liegen in gasförmiger Form vor. Dabei handelt es sich für die Gruppe-III-Elemente zumeist um die metallorganischen Gasverbindungen Trimethylindium ( $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ), Trimethylgallium ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) und Trimethylaluminium ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ), sowie Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) als Phosphorquelle. Diese Gase werden in die Reaktorkammer eingeleitet, wo sie sich bei Temperaturen zwischen  $650^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  an der Grenzfläche des Substrates zerlegen und sich die Atome somit in den Kristall einbauen. Dieser Temperaturbereich entspricht dem diffusionsbegrenztem Wachstumsregime, bei dem die Wachstumsrate weitestgehend von der Temperatur unabhängig ist und die Zusammensetzung des aus Gruppe-III-Atomen bestehenden Untergitters im Wesentlichen proportional zum Mischungsverhältnis der gasförmigen Ausgangsstoffe ist. Somit lässt sich innerhalb dieses Temperaturbereichs die Zusammensetzung des Gruppe-III-Untergitters durch das Verhältnis der Durchflussraten der Indium, Gallium bzw. Aluminium enthaltenden metallorganischen Gasverbindungen steuern.

Näherungsweise kann der Zerlegungsprozess der gasförmigen Ausgangsstoffe folgendermaßen beschrieben werden:



Der Nachteil in diesem Temperaturbereich ist jedoch, dass das als Phosphorlieferant dienende wesentlich stabilere Phosphin nur schlecht zerlegt wird, weshalb das Verhältnis der Durchflussraten von Gruppe-III- und Gruppe-V-Ausgangsstoffen in der Regel größer

als 200 ist. Durch zusätzliches Einleiten von magnesium- und tellurhaltigen Gasen ist es möglich, p- bzw. n-dotierte  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{0,52}\text{In}_{0,48}\text{P}$ -Schichten zu erzeugen [28]. Bei geeigneter Wahl der Wachstumsparameter (Druck, Durchflussraten, Temperatur) werden unter optimalen Bedingungen atomare Schichten nach und nach abgeschieden, wobei sich die nachfolgende Kristallschicht im Optimalfall erst bildet, wenn die darunter liegende Schicht komplettiert ist, was als „Frank-Van-der-Merwe“-Wachstum bezeichnet wird.

Ein weiteres Problem beim Wachstum von InGaAlP-LED-Strukturen ist, dass die quaternäre Halbleiterverbindung zum „Ordering“ neigt, was bedeutet, dass sich innerhalb des Kristalls Bereiche ausbilden, in denen die Zusammensetzung des Gruppe-III-Untergitters aus Indium-, Gallium- und Aluminiumatomen nicht zufällig erfolgt, sondern geordnet vorliegt. Ein solcher „Ordering“-Effekt wirkt sich aus zweierlei Gründen negativ auf die Qualität von InGaAlP-LEDs aus. Zum einen verursacht „Ordering“ eine Verringerung der Bandlücke und somit eine Rotverschiebung in der emittierten Wellenlänge. Zum anderen wird durch „Ordering“ die Bandlückenenergie, bei der der Halbleiter vom direkten zum indirekten Halbleiter übergeht, verringert. Daher ist insbesondere für die Realisierung von kurzwelligen InGaAlP-LEDs die Vermeidung von „Ordering“ essentiell notwendig ist. Dies kann einerseits durch die Wahl geeigneter Wachstumsbedingungen und andererseits durch die Verwendung von „Miscut“-Substraten erreicht werden [28]. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten LEDs handelt es sich um Strukturen, die auf (001)-GaAs-Substrate gewachsen wurden, welche um  $6^\circ$  in [011]-Richtung verkippt sind.

## 2.2 InGaAlP-Leuchtdioden

Neben dem zuvor besprochenen möglichst hochqualitativen Wachstum der Kristallstrukturen, erfordert die Umsetzung hocheffizienter Leuchtdioden des Weiteren eine Optimierung des Schichtdesigns, aus welchem die LED besteht, um eine möglichst hohe interne Quanteneffizienz erzielen zu können. Darüber hinaus sind weitere geeignete Maßnahmen nötig, um die innerhalb der Struktur erzeugten Photonen effizient aus dem Halbleiter auszukoppeln.

### 2.2.1 Aufbauprinzip von Leuchtdioden

Prinzipiell ist es möglich, Leuchtdioden mit geringer Effizienz mit Hilfe von einfachen p-n-Übergängen aus direkten Halbleitermaterialien zu realisieren (vgl. Abbildung 2.4 (a)). Jedoch setzen sich moderne Hocheffizienz-LEDs aus einem komplizierten Halbleiterschichtsystem zusammen, um möglichst hohe Effizienzen bei gleichzeitig möglichst langen Lebensdauern erzielen zu können. Bereits die Verwendung einer Doppelheterostruktur (vgl. Ab-

---

<sup>1</sup>Unter „Miscut“-Substraten (aus dem Englischen: miscut = Fehlschnitt) werden Substrate verstanden, deren Oberfläche nicht exakt mit einer Kristallebene übereinstimmt, sondern geringfügig verkippt ist.

bildung 2.4 (b)) bietet gegenüber einem einfachen p-n-Übergang einen enormen Effizienzvorteil, da das Volumen, in welchem die strahlende Rekombination stattfindet, verringert wird und die Ladungsträger durch die Barrierenwirkung der angrenzenden Confinementschichten<sup>2</sup> innerhalb der aktiven Zone<sup>3</sup> gefangen sind. Um in einer Doppelheterostruktur eine möglichst hohe Ladungsträgerdichte erzielen zu können müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum Einen muss die Barrierenhöhe der Confinementschichten ausreichend hoch sein, sodass die in die aktive Schicht injizierten Ladungsträger die Barrieren nicht aufgrund ihrer thermischen Energie überwinden können. Zum Anderen muss die Breite der aktiven Zone kleiner sein als die Diffusionslänge für Minoritätsladungsträger. Eine solche höhere Ladungsträgerdichte führt zu einer Verstärkung der strahlenden Rekombinationseffizienz, da mit zunehmender Ladungsträgerdichte nichtstrahlende Rekombinationszentren abgesättigt werden.

Um einen möglichst guten Ladungsträgereinschluss innerhalb der aktiven Zone zu erreichen, muss die effektive Barrierenhöhe für Elektronen  $\Delta\epsilon_e$  bzw. Löcher  $\Delta\epsilon_h$  an den Grenzflächen der aktiven Zone zu den Confinementschichten möglichst groß sein. Aufgrund der wesentlich geringeren Beweglichkeit von Löchern im Vergleich zu Elektronen, ist die effektive Barrierenhöhe für Löcher an der Grenzfläche zwischen der aktiven Zone und dem n-Confinement bei ausreichend dicker aktiver Zone in der Regel weniger kritisch.

Für die effektive Barrierenhöhe für Elektronen an der Grenzfläche zwischen der aktiven Zone und dem p-Confinement gilt:

$$\Delta\epsilon_e = \left(E_{\text{gap}}^{\text{conf}} - E_{\text{gap}}^{\text{act}}\right) + \left(E_{\text{fh}}^{\text{act}} - E_{\text{fh}}^{\text{conf}}\right) \quad (2.2)$$

Hierbei sind  $E_{\text{gap}}^{\text{conf}}$  und  $E_{\text{gap}}^{\text{act}}$  die Bandlückenenergien der p-Confinementschicht bzw. der aktiven Zone.  $E_{\text{fh}}^{\text{act}}$  und  $E_{\text{fh}}^{\text{conf}}$  sind die Quasiferminiveaus für Löcher in der aktiven Zone bzw. im p-Confinement.

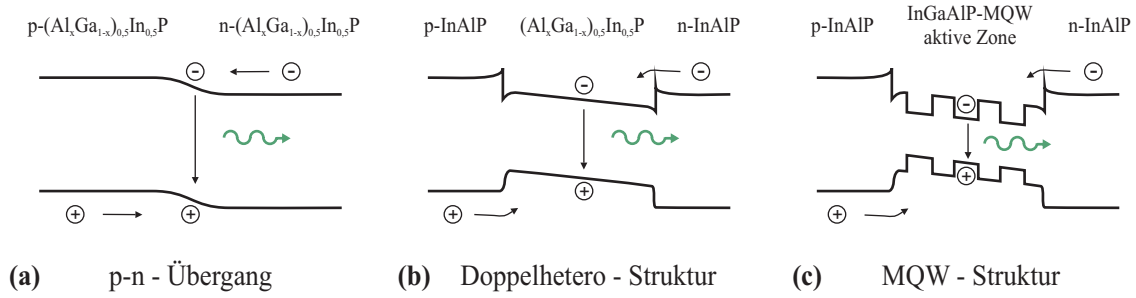
Hieraus ergibt sich, dass zum einen die Bandlücke der Confinementschichten möglichst groß sein muss und zum anderen eine möglichst starke p-Dotierung im p-Confinement erreicht werden muss, um einen optimalen Einschluss der Elektronen innerhalb der aktiven Zone zu erzielen.

Die Materialkomposition mit der größtmöglichen Bandlücke, welche gitterangepasst auf GaAs gewachsen werden kann ist  $\text{Al}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}$ , wobei sich jedoch das Problem ergibt, dass in diesem Material eine hohe p-Dotierung nur schwer erreichbar ist [29].

Eine weitere Verfeinerung des Doppelheterostruktur-Designs stellt der Einsatz einer Multi-Quantum-Well(MQW)-Struktur als aktive Zone dar, was in Abbildung 2.4 (c) dargestellt

<sup>2</sup>Als Confinementschichten oder kurz Confinement (aus dem Englischen: confinement = Einschluss) werden die unmittelbar an die aktive Zone, in der die Lichterzeugung stattfindet, angrenzenden Schichten bezeichnet. Sie besitzen eine größere Bandlücke als die aktive Zone und dienen aufgrund der Barrierenwirkung dieser größeren Bandlücke zum Einschluss der Ladungsträger innerhalb der für die Photongeneration wichtigen aktiven Zone.

<sup>3</sup>Bereich der Diode, in dem die Ladungsträger strahlend rekombinieren.

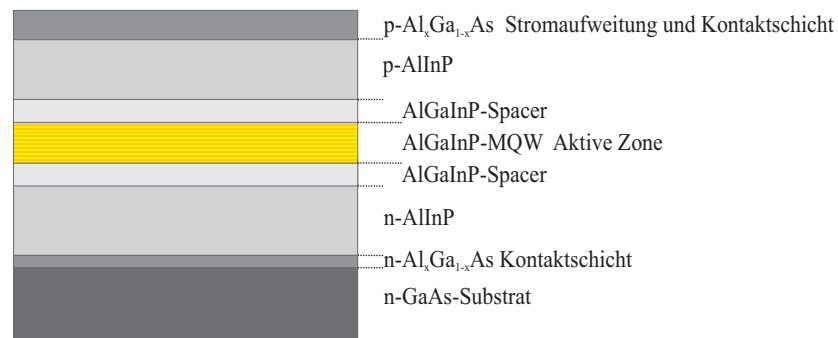


**Abbildung 2.4:** Schematische Banddiagramme für verschiedene Aufbauprinzipien von LED-Strukturen: (a) zeigt einen einfachen p-n-Übergang, (b) eine Doppelheterostruktur und (c) das Prinzip einer Multi-Quantum-Well(MQW)-Struktur.

ist. Durch die Verwendung einer solchen MQW-Struktur und dem damit erhöhten Ladungsträgereinfang durch die Quantentöpfe, kann die Effizienz von Leuchtdioden im Vergleich zu Doppelheterostrukturen weiter gesteigert werden. Insbesondere kann beobachtet werden, dass die erreichbare Effizienz mit der Anzahl der Quantenwells steigt. Als Grund hierfür wird ein besserer Ladungsträgereinfang und ein besseres Ladungsträgerconfinement mit zunehmender Quantenwellanzahl angenommen. Des Weiteren deutet dies darauf hin, dass Rekombinationsvorgänge an den Grenzflächen zwischen den Barrieren und Quantentöpfen die interne Quanteneffizienz nicht negativ beeinflussen. Ein weiterer Vorteil, der sich aus dem Einsatz von MQW-Strukturen ergibt, ist, dass durch die innerhalb der Quantentöpfe existierenden Energiequantisierung eine weitere Verkürzung der Emissionswellenlänge erzielt werden kann [29].

Die bei der Herstellung von InGaAlP-Leuchtdioden verwendeten InAlP-Confinementschichten haben den Nachteil, dass sie sich einerseits nur schlecht p-dotieren lassen (bis etwa  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), andererseits für den Fall, dass sie p-dotiert sind, nur eine niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit von der Größenordnung  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  aufweisen. Dadurch kann in diesen Schichten keine ausreichende Stromaufweitung stattfinden, was dazu führt, dass der Strom unterhalb der Kontakte eingeschnürt wird, wodurch die Ladungsträgerinjektion über die Fläche der LED sehr inhomogen stattfindet. Dies wirkt sich negativ auf die Effizienz der Leuchtdioden aus, da durch die Stromeinschnürung, das Licht im Wesentlichen in den Bereichen der aktiven Zone generiert wird, welche sich direkt unterhalb der Metallkontakte befinden. Die dort erzeugten Photonen würden jedoch durch die an der Oberfläche aufgetragenen Metallkontakte abgeblockt werden und gingen somit für die Lichtgewinnung verloren.

Dies macht es nötig, zusätzliche Stromaufweitungsschichten hinzuzufügen, welche einerseits einen geringeren Flächenwiderstand als InAlP besitzen und zugleich transparent für die von der aktiven Zone emittierten Photonen sind. Als mögliche Materialien für solche Stromaufweitungsschichten in InGaAlP-LEDs sind  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x \geq 0,7$ ) und GaP geeignet, wobei bei den in dieser Arbeit untersuchten Strukturen für die Stromaufweitungs- und



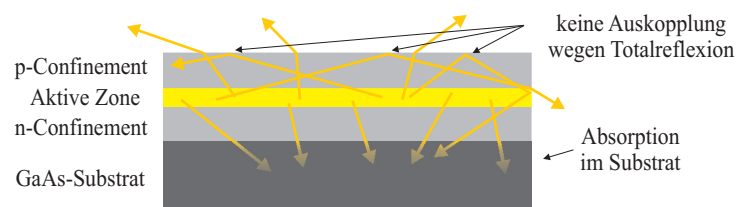
**Abbildung 2.5:** Schematische Schichtaufbau der in dieser Arbeit untersuchten LED-Strukturen.

Kontaktschichten Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As verwendet wurde. Für n-dotiertes InAlP kann eine höhere Dotierkonzentration erreicht werden und die Ladungsträgerbeweglichkeiten sind vergleichbar mit denen in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As bzw. GaP. Daher kann für die n-Seite der Diode auf eine dicke Stromaufweitungsschicht aus Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As verzichtet werden und es ist lediglich eine dünne Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-Schicht zur Verbesserung der elektrischen Kontakte notwendig. Insgesamt ergibt sich der in Abbildung 2.5 schematisch dargestellte epitaktische Schichtaufbau.

### 2.2.2 Lichtauskopplung und Dünnschichttechnologie

Trotz effizienten MQW-Designs der aktiven Zone der LED, wären Leuchtdioden, welche ohne zusätzliche Maßnahmen durch einfaches Anbringen von Kontakten an die epitaktisch gewachsene Struktur gefertigt werden würden, sehr ineffizient. Dies liegt daran, dass die in der Struktur generierten Photonen nur sehr schlecht aus der Struktur extrahiert werden würden. Abbildung 2.6 zeigt die grundsätzliche Problematik bei der Lichtextraktion aus der LED-Struktur aufgrund von Absorption durch das Substrat und Totalreflexion an der Oberfläche der Struktur.

Da die Lichtemission in der aktiven Zone isotrop erfolgt, werden etwa die Hälfte aller in der aktiven Zone generierten Photonen durch das für sichtbares Licht intransparente GaAs-Substrat absorbiert und gehen somit verloren. Doch selbst von den in Richtung



**Abbildung 2.6:** Verluste durch Substratabsorption und Totalreflexion in einer Struktur, wie sie nach dem epitaktischen Wachstum vorliegt.



der Oberfläche emittierten Photonen kann nur ein Teil die Probe verlassen, da die meisten Halbleitermaterialien einen hohen Brechungsindex um etwa 3,5 aufweisen. Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz

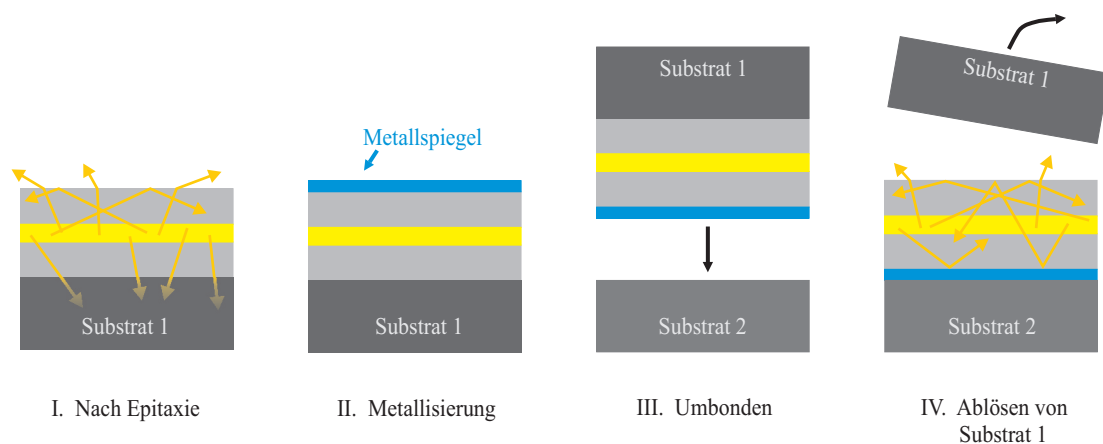
$$\Theta_C = \sin^{-1} \left( \frac{n_1}{n_2} \right) \quad (2.3)$$

können somit aufgrund von Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen Halbleiter ( $n_2 \approx 3,5$ ) und Luft ( $n_1 = 1$ ) die in der aktiven Zone generierten Photonen die Struktur nur für Winkel  $\lesssim 16,6^\circ$  verlassen können. Photonen welche unter größeren Winkeln auf die Oberfläche treffen werden reflektiert und können anschließend entweder an den Seiten auskoppeln oder werden aber vom Substrat absorbiert.

Um die Absorption der in der aktiven Zone generierten Photonen durch das Substrat zu vermeiden existieren drei verschiedene Lösungsansätze:

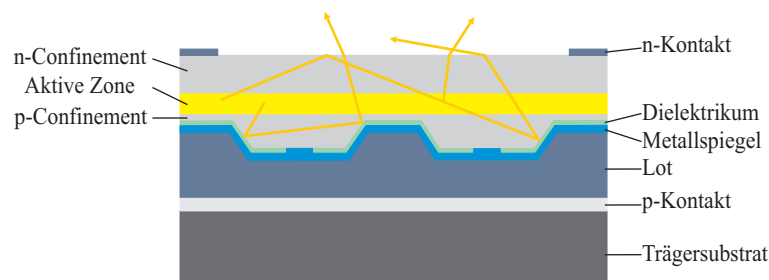
- DBR-LED (engl.: „distributed bragg reflector“-LED)
- Transparentes Substrat
- Dünnschichttechnologie

Bei einer DBR-LED wird zwischen dem absorbierenden Substrat und der eigentlich LED-Struktur epitaktisch ein Bragg-Spiegel gewachsen, der die von der aktiven Zone in Richtung Substrat emittierten Photonen reflektiert, so dass diese die Struktur an der Oberfläche verlassen können und nicht im Substrat absorbiert werden. Alternativ kann das absorbierende GaAs-Substrat chemisch entfernt werden und die LED-Struktur auf ein transparentes GaP-Substrat umgebondet werden. Die dritte Möglichkeit stellt der Dünnschichtprozess dar. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten LEDs um Dünnschicht-Strukturen handelt, soll im Folgenden kurz auf das prinzipielle Herstellungsverfahren von Dünnschicht-LEDs eingegangen werden. Abbildung 2.7 zeigt die prinzipiellen Prozessschritte bei der Herstellung von Dünnschicht-LEDs.



**Abbildung 2.7:** Prinzipielles Schema der Prozessschritte beim Dünnschichtherstellungsprozess.

Nach dem epitaktischen Wachstum der LED-Struktur auf GaAs wird auf die Oberseite der Struktur ein hochreflektierender Spiegel aufgebracht, dessen Reflektivität durch zusätzliches Abscheiden eines Dielektrikums auf bis zu 90% gesteigert werden kann. Die Abscheidung des als Dielektrikum benutzten  $\text{SiO}_2$  erfolgt mittels PECVD (engl.: **p**lasma **e**nhanced **c**hemical **v**apour **d**eposition) in wasserstoffhaltiger Atmosphäre. Daher ist eine Eindiffusion von Wasserstoff in Form von  $\text{H}^+$  in die Halbleiterstruktur bei diesem Prozessschritt möglich, ähnlich wie der Einbau von Wasserstoff in die Struktur während der Epitaxie mittels MOVPE unvermeidbar ist. Da ein solcher Einbau von Wasserstoff wahrscheinlich und unausweichlich ist, soll im Zuge dieser Arbeit in Kapitel 6 auf die möglichen Auswirkungen von Wasserstoff auf das Alterungsverhalten von Leuchtdioden näher eingegangen werden. Nach dem Abscheiden des Dielektrikums und des Metallspiegels wird der Wafer mit Hilfe der Metallisierung eutektisch auf ein neues Trägersubstrat gebondet. Daraufhin wird das für das Wachstum der LED-Struktur benötigte, jedoch absorbierende GaAs-Substrat chemisch entfernt, so dass die in der aktiven Zone generierten Photonen über die n-Seite der Diode auskoppeln können. Die Einführung des Metallspiegels zwischen der LED-Struktur und dem neuen Trägersubstrat in diesem Prozess verhindert die Absorption der Photonen, welche in Richtung Substrat emittiert werden, und reflektiert diese zurück an die Oberfläche, wo sie unter geeignetem Einfallswinkel den Halbleiter verlassen können. Das bereits angesprochene Problem, dass ein Großteil der generierten Photonen auf Grund von Totalreflexion nicht aus dem Halbleiter austreten kann, wird durch die Verspiegelung allein nicht gelöst. Um dieses Problem zu beheben, ist es notwendig, die Halbleiter-Metall- und/oder die Halbleiter-Luft Grenzfläche zusätzlich zu strukturieren, damit die auftreffenden Photonen an diesen Grenzflächen gestreut werden können und somit unter anderen Winkeln erneut die Möglichkeit haben, die LED-Struktur zu verlassen. Abbildung 2.8 zeigt schematisch den Querschnitt einer kompletten LED-Struktur nach dem Umbonden auf das neue Trägersubstrat inklusive der mit Hilfe von Photolithographie und Ätztechniken erhaltenen Vorstrukturierung der p-Kontaktseite.



**Abbildung 2.8:** Schematischer Aufbau einer fertigen Dünnschicht-LED im Querschnitt.

## 2.3 Theoretische Beschreibung - Die Quanteneffizienz

Während im vorangegangenen Abschnitt der grundsätzliche Aufbau der in dieser Arbeit untersuchten Leuchtdioden besprochen wurde, sollen im folgenden Abschnitt die elektro-optischen Messgrößen, welche zur Charakterisierung von LEDs herangezogen werden, eingeführt werden. Diese Kenngrößen werden in der Regel für den elektrischen Betrieb von opto-elektronischen Bauelementen definiert. Da der Großteil dieser Arbeit jedoch aus optischen Untersuchungen zur Alterung von InGaAlP-LEDs besteht, werden in Kapitel 4 die hier für den elektrischen Betrieb der LEDs besprochenen Modelle auf den Fall der optischen Anregung erweitert werden.

Eine zentrale Kenngröße, welche zur Charakterisierung von Leuchtdioden verwendet wird, ist die externe Quanteneffizienz  $\eta_{\text{EQE}}$ , welche die Anzahl der emittierten Photonen pro injiziertes Elektron-Loch-Paar angibt, also den Wirkungsgrad der Diode beschreibt:

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{P_{\text{Opt}}/E_{\text{Phot}}}{I/q} \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $P_{\text{Opt}}$  die gesamte optische Ausgangsleistung und  $E_{\text{Phot}}$  die Energie der emittierten Photonen.  $I$  beschreibt den Injektionsstrom und  $q$  die Elementarladung.

Die externe Quanteneffizienz  $\eta_{\text{EQE}}$  setzt sich zusammen als Produkt aus interner Quanteneffizienz  $\eta_{\text{IQE}}$  und der Extraktionseffizienz  $\eta_{\text{Extr}}$ :

$$\eta_{\text{EQE}} = \eta_{\text{IQE}} \cdot \eta_{\text{Extr}} \quad (2.5)$$

Die Extraktionseffizienz  $\eta_{\text{Extr}}$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein generiertes Photon den Halbleiter verlässt. Da die verwendeten Halbleitermaterialien einen relativ großen Brechungsindexunterschied zu Luft aufweisen, wäre die Extraktionseffizienz ohne zusätzliche Maßnahmen zur Optimierung dieser (vergleiche Abschnitt 2.2.2), sehr gering und ein Großteil der generierten Photonen könnte aufgrund von Totalreflexion den Halbleiter nicht verlassen. Die an der Grenzfläche Halbleiter-Luft reflektierten Photonen können in der aktiven Schicht der LED reabsorbiert und in eine andere Richtung reemittiert werden und haben so die Möglichkeit, den Halbleiter unter einem anderen Winkel zu verlassen. Dieser Effekt wird „Photon-Recycling“ genannt und ist seinerseits abhängig von der internen Quanteneffizienz  $\eta_{\text{IQE}}$  der aktiven Schicht, weshalb auch die Extraktionseffizienz  $\eta_{\text{Extr}}$  von der internen Quanteneffizienz  $\eta_{\text{IQE}}$  abhängt. Genauer gesagt gilt also  $\eta_{\text{Extr}}(\eta_{\text{IQE}})$ .

Die interne Quanteneffizienz  $\eta_{\text{IQE}}$  wiederum beschreibt das Verhältnis aus strahlender Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  und Ladungsträgerinjektionsrate  $J/qw$ , wobei  $J$  der Injektionsstrom ist,  $q$  die Elementarladung und  $w$  die Breite der aktiven Schicht. Es gilt also:

$$\eta_{\text{IQE}} = \frac{R_{\text{R}}}{J/qw} \quad (2.6)$$

Im stationären Fall gilt für die Ladungsträgerinjektionsrate  $J/qw$ :

$$\frac{J}{qw} = R_{\text{NR}} + R_{\text{R}} + R_{\text{Auger}} + \frac{J_{\text{Leakage}}}{qw} \quad (2.7)$$

Neben der strahlenden Rekombination  $R_{\text{R}}$  existieren für die injizierten Elektronen weitere Rekombinationskanäle, gegeben durch die nichtstrahlende Rekombinationsrate  $R_{\text{NR}}$  und durch die Rate für die Augerrekombination  $R_{\text{Auger}}$ . Neben diesen Rekombinationsmechanismen rekombiniert ein Teil der injizierten Elektronen nicht innerhalb der aktiven Schicht sondern diffundiert in die angrenzenden Confinementschichten, was durch die Elektronenleakagerate  $J_{\text{Leakage}}/qw$  beschrieben wird.

Die nichtstrahlende Rekombinationsrate  $R_{\text{NR}}$  über Störstellen innerhalb der Bandlücke lässt sich mit Hilfe der Shockley-Read-Hall Theorie wie folgt beschreiben [30, 31]:

$$R_{\text{NR}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p \left( n + n_i \exp \left( \frac{E_t - E_i}{k_{\text{B}} T} \right) \right) + \tau_n \left( p + n_i \exp \left( \frac{E_i - E_t}{k_{\text{B}} T} \right) \right)} \quad (2.8)$$

$n, p, \tau_n, \tau_p$  sind die Anzahl und Lebensdauern der Elektronen und Löcher.  $E_t$  ist die Energie der Störstelle  $E_i$  bezeichnet das intrinsische Fermi-niveau.  $n_i$  beschreibt die intrinsische Ladungsträgerdichte. Desweiteren gilt für die Anzahl der Elektronen bzw. Löcher:

$$n = n_0 + \delta n \quad \text{und} \quad p = p_0 + \delta p \quad (2.9)$$

Dabei beschreiben  $n_0$  und  $p_0$  die Anzahl der Elektronen und Löcher im Leitungsband bzw. Valenzband im thermischen Gleichgewicht und  $\delta n$  bzw.  $\delta p$  die Variation dieser durch Ladungsträgerinjektion. Da die aktive Zone einer LED nahezu undotiert ist und somit  $n_0 = p_0 = 0$  angenommen werden kann und des Weiteren die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  aufgrund der großen Bandlücke bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist, lässt sich Gleichung (2.8) unter der Annahme  $\delta n, \delta p \gg n_i$  vereinfachen zu:

$$R_{\text{NR}} = \frac{\delta n \delta p}{\tau_n \delta n + \tau_p \delta p} \stackrel{\delta n \approx \delta p}{\approx} \frac{1}{\tau_n + \tau_p} \delta n = \frac{1}{\tau_{\text{NR}}} \delta n = A \delta n \quad (2.10)$$

Zusätzlich wurde angenommen, dass die Anzahl der injizierten Elektronen  $\delta n$  gleich der Anzahl der injizierten Löcher  $\delta p$  ist.  $A$  beschreibt demnach den Parameter für die nichtstrahlende Rekombinationsrate.

Für die strahlende Rekombinationsrate  $R_{\text{R}}$  gilt:

$$R_{\text{R}} = Bnp \quad , \quad \text{wobei} \quad n = \delta n + n_0 \quad \text{und} \quad p = \delta p + p_0 \quad (2.11)$$

$B$  gibt dabei den Parameter für die strahlende Rekombinationsrate an. Die strahlende Rekombinationsrate  $B$  wird in der Regel als materialabhängige Konstante angesehen und wird für InGaAlP bei Raumtemperatur als  $1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  angenommen [32].

Die Rate für die Augerrekombination von Ladungsträgern  $R_{\text{Auger}}$  ist gegeben durch:

$$R_{\text{Auger}} = C_p np^2 + C_n pn^2 \quad (2.12)$$

Dabei ist  $C_p$  der Augerkoeffizient für die Löcher und  $C_n$  der Augerkoeffizient für die Elektronen. Obwohl die Augerrekombination in InGaN-LEDs eine bedeutende Rolle spielt und als Ursache für den dort beobachtbaren „Droop“<sup>4</sup> gilt [33, 34], zeigen LEDs, welche auf dem InGaAlP-Materialsystem basieren, bei Raumtemperatur keinen Droop und die Augerrekombination gilt als vernachlässigbar [35]. Grundsätzlich spielt zwar die Augerrekombination eine größere Rolle, je kleiner die Bandlücke des verwendeten Materials ist, und demnach ist der Augerkoeffizient für InGaAlP größer als für InGaN. Allerdings ist die Ladungsträgerdichte in InGaAlP-LEDs deutlich geringer als in InGaN-LEDs, weshalb die Augerrekombination insgesamt keine große Rolle spielt.

Der vierte Term in Gleichung (2.7) beschreibt den Verlust von Ladungsträgern aus der aktiven Zone aufgrund von Ladungsträgerleakage. Ladungsträgerleakage setzt sich aus dem Drift oder der Diffusion von Ladungsträgern aus der aktiven Schicht heraus in die benachbarten Confinementschichten zusammen. Somit können diese Ladungsträger nicht mehr zur Rekombination in der aktiven Zone beitragen. Da die typischen Betriebsstromdichten von LEDs mit unter  $100 \text{ A}/\text{cm}^2$  im Vergleich zu Halbleiterlaserdioden sehr gering sind, kann die Driftkomponente zur Beschreibung des Leakage vernachlässigt werden. Zudem besitzen InGaAlP-Leuchtdioden relativ breite aktive Zonen, so dass die injizierte Ladungsträgerdichte sehr gering ist.

Näherungsweise kann das Bauteil durch eine einfache Doppelheterostruktur beschrieben werden, wodurch sich für den Diffusionsanteil des Leckstroms ergibt [29, 32]:

$$\frac{J_{\text{Leakage}}}{qw} = C (\delta n)^2 \quad (2.13)$$

$C$  steht in dieser Gleichung für den Leakage-Parameter, welcher insbesondere von der Barrierenhöhe zwischen der aktiven Schicht und den Confinementschichten abhängt und mit abnehmender Barrierenhöhe zunimmt. Daher spielen Leakage-Effekte insbesondere bei kurzwelligen InGaAlP-LEDs eine nicht zu vernachlässigende Rolle, da die Barrierenhöhe zwischen der aktiven Schicht und den Confinementschichten mit kürzerer Emissionswellenlänge der Leuchtdioden abnimmt. Seien  $E_{\text{gap}}^{\text{act}}$ ,  $E_{\text{gap}}^{\text{p-Conf}}$  und  $E_{\text{gap}}^{\text{n-Conf}}$  die Bandlückenenergien der aktiven Zone, der p-dotierten Confinementschicht und des n-dotierten Confinements, so lässt sich der Leakage-Parameter  $C$  ausdrücken durch [32]:

<sup>4</sup>Als Droop wird die beobachtbare Abnahme der Quanteneffizienz für zu hohe Stromdichten bezeichnet.

$$C = C_0^p \exp\left(\frac{E_{\text{gap}}^{\text{act}} - E_{\text{gap}}^{\text{p-Conf}}}{k_B T}\right) + C_0^n \exp\left(\frac{E_{\text{gap}}^{\text{act}} - E_{\text{gap}}^{\text{n-Conf}}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} C_0^p &= \frac{1}{w} \sqrt{\frac{k_B T}{q}} \frac{(N_C N_V)^{\text{p-Conf}}}{(N_C N_V)^{\text{act}}} \left( \frac{1}{N_a^{\text{p-Conf}}} \sqrt{\frac{\mu_n}{\tau_n}} \right) \\ C_0^n &= \frac{1}{w} \sqrt{\frac{k_B T}{q}} \frac{(N_C N_V)^{\text{n-Conf}}}{(N_C N_V)^{\text{act}}} \left( \frac{1}{N_d^{\text{n-Conf}}} \sqrt{\frac{\mu_p}{\tau_p}} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Hierbei sind  $N_C$  und  $N_V$  die Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband,  $w$  die breite der aktiven Zone,  $N_a^{\text{p-Conf}}$  und  $N_d^{\text{n-Conf}}$  die Anzahl der Dotanden in den jeweiligen Confinementschichten und  $\mu_n(\mu_p)$  und  $\tau_n(\tau_p)$  die Beweglichkeit und Lebensdauer der Elektronen (Löcher).

Insgesamt lässt sich Gleichung (2.6) mit Hilfe der Gleichungen (2.10), (2.11) und (2.13) folgendermaßen in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte formulieren [32]:

$$\eta_{\text{QE}} = \frac{R_R}{J/qw} = \frac{B\delta n^2}{(B+C)\delta n^2 + A\delta n} \quad (2.16)$$

Somit lassen sich über eine Analyse der internen Quanteneffizienz in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte Aussagen über die in der Probe vorliegenden Verlustmechanismen treffen, da das relative Verhältnis der verschiedenen Verlustmechanismen von der Ladungsträgerdichte abhängt.

# Kapitel 3

## Alterung von LEDs

Neben einer kontinuierlichen Steigerung der Effizienz von Leuchtdioden ist ein wesentlicher Punkt bei der LED-Entwicklung die Verbesserung des Alterungsverhaltens. Hierbei ist zusätzlich zu einer großen Langlebigkeit auch eine über die Betriebsdauer möglichst gleich bleibende Lichtausbeute bei konstantem Strom erwünscht. Ein solch gleichmäßiges Alterungsverhalten ist insbesondere bei RGB-Lösungen zur Erzeugung von weißem Licht notwendig, da sich ansonsten bei einer ungewollten Alterung einer der verwendeten Leuchtdioden, der Farbbort der gesamten Lichtquelle verschiebt. Obwohl die Alterung bereits seit den Anfängen der LED-Entwicklung zu den zentralen Themen gehört, ist sie bis heute nicht in allen Details verstanden und es existiert kein einheitliches Modell, welches die Alterung von Halbleiterbauelementen vollständig beschreiben kann [7]. Der Grund hierfür liegt in der Vielzahl von Einflussfaktoren, welche das insgesamt am kompletten LED-Bauteil beobachtbare Alterungsverhalten bedingen.

Entsprechend ihres Ursprungs werden drei Kategorien unterschiedlicher Alterungsmechanismen unterschieden:

- Packagebezogen
- Kontaktbezogen
- Halbleiterbezogen

Packagebezogene Alterungsmechanismen betreffen sowohl Bräunungen und Verfärbungen im Silikonverguss oder der Plastikverkapselung der Leuchtdioden, als auch Veränderungen in den chemischen Eigenschaften des Phosphorkonverters bei wellenlängenkonvertierten LEDs, welche entweder durch die während des Betriebs entstehende Wärme oder durch strahlungsinduzierte Reaktionen verursacht werden können [36].

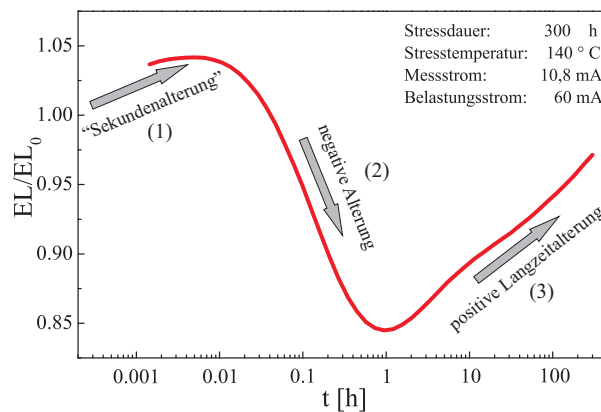
Kontaktbezogene Alterungsmechanismen betreffen die Metallkontakte sowie die Grenzfläche zwischen den Metallkontakten und der Halbleiterstruktur. Hierbei spielen neben Korrosionseffekten in feuchter Umgebungsatmosphäre insbesondere Elektromigrationsmechanismen, welche durch die vorliegenden hohen elektrischen Feldstärken hervorgerufen werden können, eine Rolle [37].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt vor allem in der Untersuchung halbleiterbezogener

Alterungsphänomene, weshalb auf package- und kontaktbezogene Degradationsmechanismen im Folgenden nicht näher eingegangen werden soll. Doch sogar bei einer Fokussierung auf rein halbleiterbezogene Alterungsmechanismen sieht man sich noch immer mit einer Vielzahl an unterschiedlichen möglichen Alterungsvorgängen konfrontiert. Diese verschiedenen Alterungsmechanismen haben ihren Ursprung häufig in den unterschiedlichen Schichten der LED-Struktur und überlagern einander oft auf eine komplexe Art und Weise, was eine Trennung und Unterscheidung der verschiedenen Degradationsprozesse und somit das Auffinden der Ursachen für die jeweiligen Alterungsmechanismen erschwert.

### 3.1 Alterungsmechanismen in InGaAlP Leuchtdioden

In Leuchtdioden, welche auf dem InGaAlP-Materialsystem basieren, ist häufig ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen zu beobachten wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Diese Überlagerung verschiedener Alterungsprozesse ist besonders gut bei kurzweiligen InGaAlP-Leuchtdioden beobachtbar, welche im grünen Spektralbereich bei einer Emissionswellenlänge um etwa 560 nm emittieren.



**Abbildung 3.1:** Zeitlicher Verlauf der Elektrolumineszenz einer kurzweiligen InGaAlP-Leuchtdiode.

Man erkennt deutlich, dass drei unterschiedliche Alterungsmechanismen, welche mit jeweils unterschiedlichen Reaktionsraten ablaufen, zum insgesamt beobachtbaren Alterungsverhalten beitragen:

Während der ersten Betriebssekunden lässt sich beobachten, dass die Lichtleistung der LED zunimmt (1). Dieser schnelle anfängliche Alterungsmechanismus wird auch häufig als „Sekundenalterung“ bezeichnet, da er bereits nach wenigen Betriebssekunden abgeschlossen ist. Ein solcher schneller Anfangsalterungsmechanismus konnte bereits in rot emittierenden GaP LEDs nachgewiesen werden [8]. In diesem Zusammenhang wurde als mögliche Ursache das Aufbrechen von Zn-O-Komplexen während der ersten Betriebssekunden diskutiert. Bei den hier untersuchten InGaAlP Leuchtdioden wird als Ursache häufig das



Aufbrechen von Mg-H-Komplexen vermutet. Hierauf soll im Laufe dieser Arbeit vor allem in Kapitel 6 näher eingegangen werden.

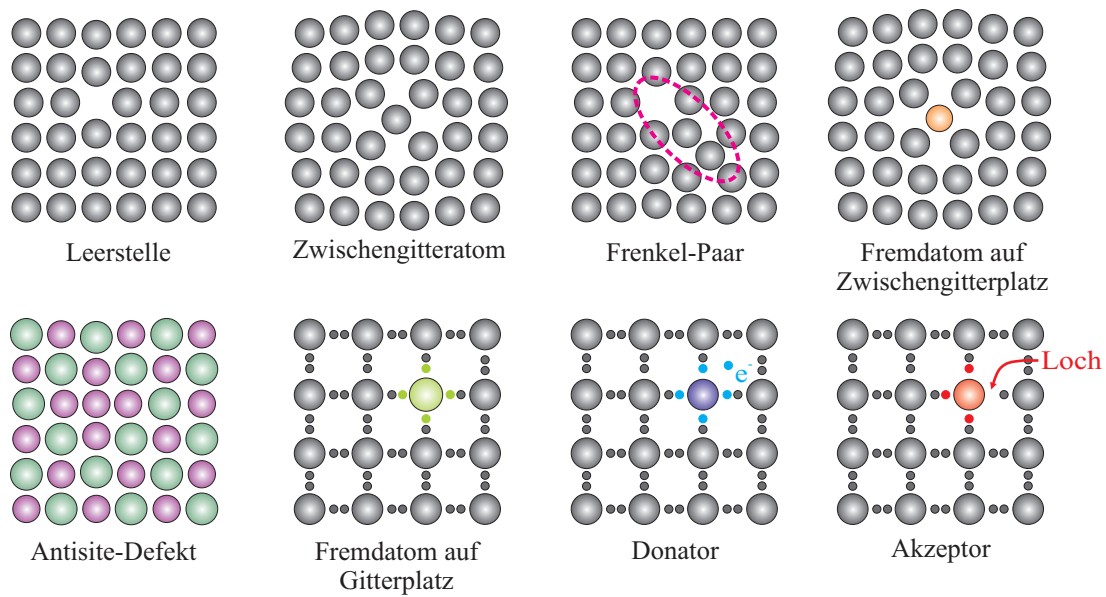
Im Anschluss an die anfängliche positive Schnellalterung lässt sich erkennen, dass die Lichtintensität der Diode im weiteren Verlauf abnimmt (2), ehe auf der längeren Zeitskala erneut ein positiver Alterungsmechanismus das gesamte Alterungsverhalten dominiert (3). Ein solches Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen ist ein häufig beobachteter Effekt in optoelektronischen Bauteilen in verschiedenen Materialsystemen [8–10]. Insbesondere positive Alterungsmechanismen, welche mit dem Ausheilen von Defekten in Verbindung gebracht werden, sind typisch für auf InGaP/InGaAlP basierende Bauteile [32, 38].

## 3.2 Defekte und Defektreaktionen

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits kurz angesprochen wurde, wird davon ausgegangen, dass der Grund für die Alterung von Halbleitern im Allgemeinen in der Entstehung, im Ausheilen beziehungsweise in der Umkonfiguration bereits bestehender Defekte im Halbleiterkristall während des elektrischen Betriebs eines Halbleiterbauteils liegt. Da in einem Halbleiter eine Vielzahl verschiedener Defektarten existieren können und sich jede Defektart anders auf die elektrischen und optischen Charakteristika eines Halbleiters auswirken kann, sollen im Folgenden kurz verschiedene Defektarten und deren möglichen Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Halbleiters besprochen werden.

### 3.2.1 Defektarten

Als Punktdefekte werden nulldimensionale, also in alle drei Raumrichtungen begrenzte, Störungen der perfekten Gitterstruktur in der Kristallographie bezeichnet. Diese können entweder Fremdatome oder Eigenpunktdefekte sein. Abbildung 3.2 zeigt einige von einer Vielzahl an möglichen Punktdefektkonfigurationen. Das Vorliegen von solchen Defekten kann gravierende Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Kristalls haben, wobei diese Beeinflussung der Kristalleigenschaften nicht zwangsläufig negative Folgen für ein Bauteil mit sich bringen muss, sondern unter Umständen sogar erwünscht ist. So beeinflusst der teilweise Austausch von Gitteratomen durch Fremdatome aus derselben Gruppe des Periodensystems erheblich die Bandstruktur und Bandlücke des Wirtskristalls. Fremdatome, welche sich anstelle eines Gitteratoms in den Kristall einbauen und aus einer anderen Gruppe des Periodensystems als die Atome des Wirtskristalls stammen, werden als Dotieratome bezeichnet und bewirken bereits in geringen Konzentrationen eine erhebliche Veränderung der Leitfähigkeit des Halbleiters. Die Möglichkeit eines solch gezielten Einbaus von Fremdatomen und der damit verbundenen gezielten Manipulation der elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern ist die Basis der modernen Halbleitertechnologie.



**Abbildung 3.2:** Verschiedene Punktdefektarten.

Dem gegenüber stehen jedoch auch eine Reihe von möglichen und teilweise unvermeidbaren Punktkristalldefekten, wie beispielsweise Leerstellen, Zwischengitteratome oder Antisite-Defekte, welche sich ebenso negativ auf die elektrischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters auswirken können. Insbesondere innerhalb der aktiven Zone einer Leuchtdiode führen Defekte und Kristallverunreinigungen in der Regel zu einer unerwünschten Verringerung der internen Quanteneffizienz, da sie zumeist die nichtstrahlende Rekombinationsrate erhöhen.

Neben nulldimensionalen Punktdefekten besteht die Möglichkeit, dass im Halbleiterkristall desweiteren eindimensionale Defekte, wie Linienversetzungen oder Schraubenversetzungen auftreten. Solche Versetzungen wirken sich im Allgemeinen schlecht auf die meisten optoelektronischen Bauteile aus, da Ladungsträger an Versetzungen meist schnell nichtstrahlend rekombinieren, somit für die Erzeugung von Photonen verloren gehen und stattdessen eine Erwärmung des Kristalls verursachen [39]. Daher wird bereits beim Wachstum darauf geachtet, die Versetzungsdichte möglichst gering zu halten.

Neben diesen unerwünschten negativen Eigenschaften zeigt sich jedoch, dass Versetzungen andererseits im Kristall vorhandene Leerstellen oder Verunreinigungen an sich binden können. Diese Fähigkeit wird als „Gettering“ bezeichnet. Dieses Einfangen von Punktdefekten aus der näheren Umgebung durch eine Versetzung kann unter Umständen sogar zu einer Erhöhung des Photolumineszenzsignals in Bereichen mit hoher Versetzungsdichte im Vergleich zu Bereichen mit niedriger Versetzungsdichte führen, da hierdurch die nichtstrahlende Rekombination an Punktdefekten vermindert werden kann. Im Forschungs- und Arbeitsgebiet des „Defect-Engineering“ wird daher erprobt, sich diese Gettering-Fähigkeit von Versetzungen gezielt zu Nutze zu machen. Dabei wird bewusst versucht, Versetzungen

in solchen Bereichen eines Bauteils einzubringen, in denen sie keine negativen Auswirkungen auf dessen gewünschte Eigenschaften haben, um damit die Punktdfektdichte in den Bereichen, welche an versetzungsreiche Zonen angrenzen, zu reduzieren. So konnten mit Hilfe einer solchen gezielten Ausnutzung von Versetzungen sogar sogenannte „dislocation engineered light emitting diodes (DELEDs)“ auf Siliziumbasis realisiert werden. An sich ist die strahlende Rekombination in Si aufgrund der indirekten Bandlücke des Materials sehr gering. Daher versucht man gezielt Fremdatome einzubringen, an denen optische Übergänge stattfinden können. Jedoch verhindern Punktdefekte in der Siliziumumgebungsmatrix dieser optisch aktiven Zentren eine effektive strahlende Rekombination bei Raumtemperatur, da sie dazu führen, dass die injizierten Ladungsträger schnell an diesen Defekten im Siliziumwirstkristall nichtstrahlend rekombinieren. Mit Hilfe von Versetzungsschleifen in angrenzenden Bereichen können diese Punktdefekte gegettert werden, so dass die Umgebung der optisch aktiven Zentren quasi frei von Defekten ist, und somit die Ladungsträger an den eingebrachten optisch aktiven Zentren effizient strahlend rekombinieren können [40, 41].

Man erkennt also, dass eine pauschale Aussage, dass sich Defekte stets negativ auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von Leuchtdioden auswirken, demnach nicht möglich ist. Dennoch wird im Allgemeinen versucht, Leuchtdioden mit hoher Kristallqualität möglichst defektfrei zu wachsen.

### 3.2.2 Thermische Defektreaktionen

Die Art der in einem Kristall vorliegenden Defekte und die Defektdichte wird durch die Bedingungen während seines Wachstums festgelegt. Daher haben bereits die Wachstumstemperatur, die Durchflussraten der Ausgangsgase, sowie die verwendete Abkühlgasatmosphäre einen Einfluss auf die im Kristall gebildeten Defekte, welche wiederum das später beobachtbare Alterungsverhalten des Bauteils bedingen. Damit sich nach Beendigung des Wachstums die vorliegenden Defekte umlagern und umkonfigurieren können, wird eine gewisse Energie benötigt. Diese kann thermisch zugeführt werden und die typischen Temperaturen, welche für ein solches thermisches Defektannealing benötigt werden liegen in der Nähe der Kristallwachstumstemperatur bei einigen hundert Grad Celsius. Die zeitliche Abhängigkeit solcher thermischen Defektreaktionen wird durch das Arrhenius-Modell beschrieben. Für die Abhängigkeit der Reaktionsrate  $r$ , welche als Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion dient, von der Temperatur  $T$ , gilt:

$$r(T) = K \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt  $K$  einen präexponentiellen Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie der Defektreaktion und  $k_B$  die Boltzmannkonstante.

Typischerweise liegen die Aktivierungsenergien für thermisch aktivierte Defektreaktionen

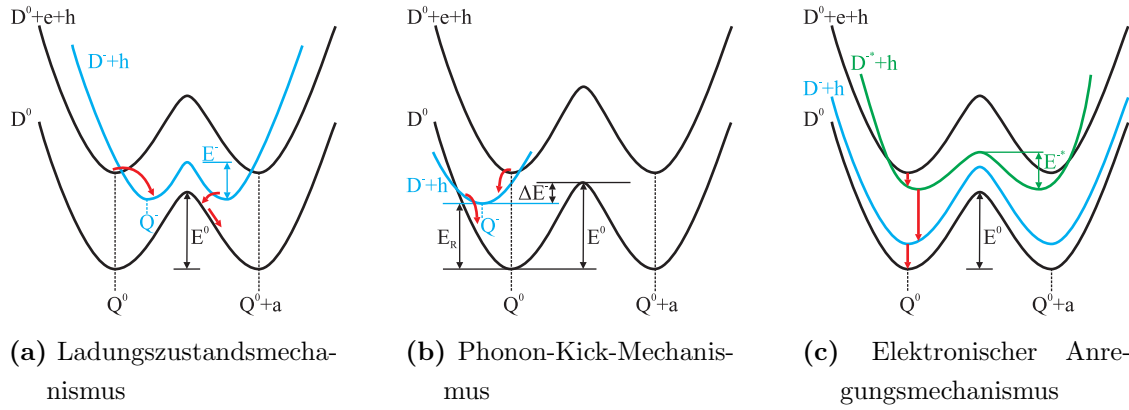
(z.B. Defektdiffusion und Defektannihilation) in Halbleitern zwischen  $E_A \approx 2 - 6 \text{ eV}$  [42]. Diese hohen Aktivierungsenergien führen dazu, dass rein thermisch induzierte Defektreaktionen sehr geringe Reaktionsraten aufweisen und demnach auf langen Zeitskalen ablaufen.

### 3.2.3 Rekombinationsunterstützte Defektreaktionen

Neben rein thermisch induzierten Defektreaktionsprozessen ist ein häufig beobachtbarer Effekt in Halbleitern, dass die Defektreaktionsrate unter zusätzlichem Einbringen von freien Ladungsträgern in den Halbleiter signifikant beschleunigt werden kann. Hierbei können die zusätzlichen Ladungsträger entweder elektrisch injiziert werden, oder mit Hilfe optischer Anregung, wobei die Energie der zur Anregung genutzten Photonen oberhalb der Bandlücke des untersuchten Halbleitermaterials liegt [11]. Nach der Theorie für rekombinationsunterstützte Defektreaktionen geben die zusätzlich generierten Ladungsträger ihre Energie bei nichtstrahlenden Rekombinationsübergängen an Kristalldefekten, welche als tiefe Störstellen fungieren, durch starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung ab. Letztendlich wird die bei der Rekombination frei werdende Energie sich bei der Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts auf das gesamte Gitter übertragen. Zuvor jedoch verursacht die bei der Rekombination des Elektrons am Defekt freigesetzte Energie starke lokalisierte Vibrationsmoden in der unmittelbaren Defektumgebung. Solche lokalisierten Vibrationen sind gekennzeichnet durch starke Schwingungsamplituden der Atome in der unmittelbaren Umgebung des an der Rekombination beteiligten Defekts. Diese starken lokalisierten Vibrationsmoden können eine Umkonfiguration der ursprünglich vorliegenden Defektconfiguration bewirken, beispielsweise Defektdiffusion, -annealing oder -multiplikation [12, 43]. Mit anderen Worten wirken zusätzliche freie Ladungsträger innerhalb des Halbleiters als eine Art Katalysator für die verschiedenen Defektreaktionen, da sie die für die Defektreaktion notwendige Aktivierungsenergie herabsetzen. Die typischerweise in Alterungsexperimenten unter Ladungsträgerinjektion an LEDs oder Halbleiterlasern ermittelten Aktivierungsenergien liegen mit  $E_{A_{\text{rekomb}}} \approx 0,4 - 0,9 \text{ eV}$  um einen Faktor zehn niedriger als die typischen rein thermischen Aktivierungsenergien [42].

Eine stark vereinfachte Möglichkeit solche rekombinationsunterstützte Defektreaktionen darzustellen und zu beschreiben, stellen sogenannte Konfigurations-Koordinaten-Diagramme dar, wie sie in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Hierbei wird die Gesamtenergie des Systems über die eindimensionale räumliche Koordinate  $Q$  für verschiedene Zustände des Defekts aufgetragen.  $D^0$  beschreibt dabei den neutralen Zustand des Defekts,  $D^0 + e + h$  den neutralen Defekt mit einem delokalisierten e-h-Paar und  $D^- + h$  den Fall eines am Defekt eingefangenen Elektrons plus ein delokalisiertes Loch  $h$ .

In Abbildung 3.3 sind verschiedene Modelle zur Beschreibung von rekombinationsunterstützten Defektreaktionen dargestellt ((a) Ladungszustandsmechanismus; (b) Phonon-Kick-Mechanismus; (c) Elektronischer Anregungsmechanismus). Damit ein neutraler Defekt  $D^0$  von seiner ursprünglichen Position  $Q^0$  zur Position  $Q^0 + a$  wechseln kann, benötigt



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Mechanismen für rekombinationsunterstützte Defektreaktionen. Die zu überwindende Energiebarriere für eine räumliche Umordnung des Defekts wird bei der Rekombination durch geladene Zwischenzustände  $D^- + h$  bzw.  $D^{*-} + h$  im Vergleich zur Energiebarriere  $E^0$  im ungeladenen Zustand herabgesetzt [11].

er die Energie  $E^0$ , welche beispielsweise thermisch zugeführt werden kann, allerdings, wie bereits erwähnt, relativ hoch ist. Durch das Einfangen von Ladungsträgern am Defekt wird die zu überwindende Energie für einen Wechsel von  $Q^0$  zu  $Q^0 + a$  herabgesenkt, so dass eine Umkonfiguration des Defekts wahrscheinlicher wird, als dies ohne Anwesenheit zusätzlicher Ladungsträger wäre.

Obwohl verschiedene Modelle für die Beschreibung von rekombinationsunterstützten Defektreaktionen existieren (Ladungszustandsmechanismus: Abbildung 3.3(a); Phonon-Kick-Mechanismus: Abbildung 3.3(b); Elektronischer Anregungsmechanismus: Abbildung 3.3(c)), ist allen Mechanismen gemeinsam, dass die für den Defekt zu überwindende Energiebarriere  $E^0$  zum Wechsel seines Gitterplatzes von  $Q^0$  nach  $Q^0 + a$ , durch bei der Rekombination von Ladungsträgern am Defekt entstehende geladene Zwischenzustände des Defekts herabgesetzt wird [11].

Die Rate  $r_{\text{rekomb}}$  für rekombinationsunterstützte Defektreaktionen kann phänomenologisch grundsätzlich wie folgt beschrieben werden [11]:

$$r_{\text{rekomb}} = R\eta \exp\left(-\frac{E_{A_{\text{rekomb}}}}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

Hierbei beschreibt  $R$  die Rekombinationsrate und  $\eta$  einen Effizienzfaktor, welcher der Tatsache Rechnung trägt, dass nicht jedes Rekombinationsereignis den Defekt zwangsläufig in einen angeregten Zustand versetzt, welcher eine Umkonfiguration des Defekts nach sich zieht. Die Rekombinationsrate  $R$  ist in der Regel ebenfalls temperaturabhängig.

Unter Vernachlässigung von thermischer Remission gilt für die Rekombinationsrate  $R$  von e-h-Paaren:

$$R = \frac{(\sigma_n v_n n) (\sigma_p v_p p)}{\sigma_n v_n n + \sigma_p v_p p} \quad (3.3)$$

$\sigma_n$  ( $\sigma_p$ ) beschreibt hierbei den Einfangquerschnitt des Defekts,  $v_n$  ( $v_p$ ) die thermische Geschwindigkeit und  $n$  ( $p$ ) die Anzahl jeweils der Elektronen bzw. Löcher.

Betrachtet man nun die n-dotierte Seite eines pn-Übergangs, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Minoritätsladungsträgerdichte  $p$  und der Stromdichte  $J$  in Vorwärtsrichtung:

$$p = \frac{\gamma J L_p}{q D_p}, \quad (3.4)$$

wobei  $\gamma$  die Injektionseffizienz beschreibt,  $q$  die Ladung und  $L_p$  bzw.  $D_p$  die Diffusionslänge bzw. -konstante der Löcher. Aus Gleichung (3.3) und (3.4) folgt somit für den Fall niedriger Ströme ( $\sigma_p v_p p \ll \sigma_n v_n n$ ):

$$R \approx \sigma_p v_p p \propto J \quad (3.5)$$

Für hohe Stromdichten besteht hingegen die Möglichkeit, dass  $\sigma_n v_n n \ll \sigma_p v_p p$  gilt und die Rekombinationsrate  $R \approx \sigma_n v_n n$  somit sättigt und unabhängig vom Injektionsstrom  $J$  wird [11].

### 3.3 Alterungsmodell nach Lam

Aufgrund der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Vielzahl an verschiedenen möglichen Defektarten und Defektreaktionen existiert bis heute kein einheitliches Modell, welches das komplexe Alterungsverhalten von Halbleitern vollständig beschreiben und erklären vermag. Insbesondere zeigen Leuchtdioden je nach verwendetem Materialsystem und abhängig von ihrem jeweiligen Schichtaufbau ein unterschiedliches Alterungsverhalten, so dass allgemein gültige Aussagen und Modelle nicht möglich sind. Die meisten Modelle und Ansätze, welche insbesondere zur Extrapolation und Abschätzung der Lebensdauer von Halbleiterbauelementen verwendet werden, beruhen auf heuristischen Ansätzen und beschreiben die Alterung durch ein strom- und/oder temperaturabhängiges exponentielles Defektwachstum. In diesen zur Beschreibung der Alterung verwendeten Exponentialfunktionen tauchen jedoch häufig ergänzende Parameter auf, welchen keine physikalische Begründung zugrunde liegt. Diese werden jedoch für die Anpassung der Modellfunktion an die tatsächlich experimentell beobachteten Alterungsdaten benötigt. Insbesondere werden Degradationsuntersuchungen und Lebensdauerabschätzungen zumeist mit Hilfe eines Modells durchgeführt, welches nur von einem einzelnen Alterungsmechanismus ausgeht, und eine mögliche Überlagerung verschiedener Alterungsmechanismen nicht berücksichtigt.

Lam et al. entwickelten 2003 einen physikalisch plausiblen Ansatz zur Beschreibung des Alterungsverhalten von Laserdioden [21], welcher keine heuristischen Fitparameter benötigt. Dieser beinhaltet insbesondere, im Gegensatz zu anderen Alterungsmodellen, auch die Möglichkeit zur Beschreibung mehrerer unabhängig voneinander parallel ablaufender Alterungsmechanismen [22].

Die Grundidee des Ansatzes stammt von dem aus der Biologie bekannten Modell zum Populationswachstum unter begrenzten Ressourcen (Räuber-Beute-Modell). Man geht davon aus, dass der Grund für die Alterung von Leuchtdioden in der Umkonfiguration von nach der Epitaxie vorhandenen Defektkonstellationen im Halbleiter liegt. Solche Defektumkonfigurationsprozesse führen somit im Laufe der Alterung, sofern sie innerhalb der aktiven Zone der LED stattfinden, zu Veränderungen im Parameter  $A$  für die nichtstrahlende Rekombinationsrate. Desweiteren besteht die Möglichkeit, dass Defektumlagerungsprozesse, welche in den Confinementschichten stattfinden, das Ladungsträgerleakage und damit den das Leakage beschreibenden Parameter  $C$  beeinflussen. Insgesamt bewirken sowohl Veränderungen im  $A$ -Parameter als auch im  $C$ -Parameter nach Gleichung (2.16) insgesamt eine Veränderung in der Quanteneffizienz  $\eta$ . Im Modell nach Lam sind die „Ressourcen“ für das Entstehen von nichtstrahlenden Rekombinationszentren bereits nach der Epitaxie vorliegende (noch nicht zwangsläufig nichtstrahlend wirkende) Kristallfehler. Durch rekombinationsunterstützte Defektreaktionen werden diese Defekte nach und nach zu nichtstrahlend wirkenden Defekten umkonfiguriert, wodurch im Laufe der Degradation die „Ressourcen“ (also die Anzahl der ursprünglich vorliegenden Defektart) nach und nach weniger werden und die Alterungsrate dadurch im Laufe der Zeit abnimmt. Für den Fall, dass nur eine Defektart in einem bestimmten Volumen  $V$  der Diode vorliegt, lässt sich für die zeitliche Entwicklung der Defektanzahl  $N(t)$  schreiben:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \underbrace{G_{n_{\text{stress}}} N(t)}_{\text{Generierungsterm}} - \underbrace{B_{n_{\text{stress}}} N(t) [N(t) - 1]}_{\text{Beschränkungsterm}} \quad (3.6)$$

Die Parameter  $G_{n_{\text{stress}}}$  und  $B_{n_{\text{stress}}}$  sind abhängig von der Anzahl der Ladungsträger  $n_{\text{stress}}$  während der Alterungsbelastung und für den Fall dass die Anzahl der Elektronen  $n$  und Löcher  $p$  in der undotierten aktiven Region der Diode gleich ist, also  $n = p$ , gilt:

$$\begin{aligned} G_{n_{\text{stress}}} &= \gamma n p \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \stackrel{n=p}{=} \gamma n^2 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \\ B_{n_{\text{stress}}} &= \beta n p \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \stackrel{n=p}{=} \beta n^2 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Hierbei beschreiben  $\gamma$  und  $\beta$  die Effizienzzraten, mit der die rekombinationsunterstützten Defektreaktionen stattfinden.

Drückt man Gleichung (3.6) in Abhängigkeit von der Defektdichte  $N_d$  über den Zusammenhang  $N = N_d V$  aus, so erhält man als Lösung dieser Differentialgleichung:

$$N_d(t) = \frac{M}{1 + \left(\frac{M}{N_d(0)} - 1\right) \exp(-(G_{n_{\text{stress}}} + B_{n_{\text{stress}}}) t)} \quad (3.8)$$

Zur Vereinfachung der Notation wurde hierbei  $M = \frac{G_{n_{\text{stress}}} + B_{n_{\text{stress}}}}{B_{n_{\text{stress}}} V} = \frac{\gamma + \beta}{\beta V}$  verwendet. Für eine weitere Notationsvereinfachung sei im Folgenden  $\lambda = G_{n_{\text{stress}}} + B_{n_{\text{stress}}}$ .

Für den Fall, dass nicht nur eine Defektart, sondern mehrere verschiedene Defekttypen im Kristall vorhanden sind, welche parallel um dieselben Gitterplätze (Ressourcen) konkurrieren, erhält man einen Satz nichtlinearer gekoppelter Differentialgleichungen, die sogenannten Lotka-Volterra-Gleichungen, welche die Wechselwirkungen verschiedener Defektpopulationen beschreiben:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{d1}(t)}{dt} &= N_{d1}(t) [a_{11} - a_{12}VN_{d1} - a_{13}VN_{d2} - \dots - a_{1,\mu+1}VN_{d\mu}] \\
\frac{dN_{d2}(t)}{dt} &= N_{d2}(t) [a_{21} - a_{22}VN_{d1} - a_{23}VN_{d2} - \dots - a_{2,\mu+1}VN_{d\mu}] \\
&\vdots \\
\frac{dN_{d\mu}(t)}{dt} &= N_{d\mu}(t) [a_{\mu 1} - a_{\mu 2}VN_{d1} - a_{\mu 3}VN_{d2} - \dots - a_{\mu,\mu+1}VN_{d\mu}]
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Dieses Gleichungssystem ist in der Regel nur numerisch zu lösen. Lediglich für den Spezialfall, dass das Wachstum eines Defekttyps  $N_{dm}$  nicht die Entwicklung einer anderen Defektart  $N_{dj}$  ( $m \neq j$ ) beeinflusst, existiert eine analytische Lösung. In diesem Fall vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{d1}(t)}{dt} &= N_{d1}(t) [a_{11} - a_{12}VN_{d1}] \\
\frac{dN_{d2}(t)}{dt} &= N_{d2}(t) [a_{21} - a_{23}VN_{d2}] \\
&\vdots \\
\frac{dN_{d\mu}(t)}{dt} &= N_{d\mu}(t) [a_{\mu 1} - a_{\mu,\mu+1}VN_{d\mu}]
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Die Lösung jeder dieser Gleichungen ist von der Form von Gleichung (3.8), so dass sich für die zeitliche Entwicklung der Gesamtdefektdichte  $N_d^{\text{gesamt}}(t)$  ergibt [20–22]:

$$N_d^{\text{gesamt}}(t) = \sum_{m=1}^{\mu} \frac{M_m}{1 + \left( \frac{M_m}{N_{dm}(0)} - 1 \right) \exp(-\lambda_m t)} \tag{3.11}$$

Dieses Modell, das das begrenzte Wachstum von Defektpopulationen innerhalb des Kristalls beschreibt, wird im folgenden Kapitel 4 um zusätzliche Ausdrücke, die das Ausheilen von Defekten beschreiben, ergänzt werden. Die so erhaltene zeitliche Abhängigkeit der Defektpopulation innerhalb der LED wird mit dem Modell aus Abschnitt 2.3, das die Quanteneffizienz der Diode beschreibt, kombiniert, um eine physikalische Beschreibung der beobachteten Degradation der untersuchten LED-Strukturen zu erhalten.



### 3.4 Untersuchungsmethoden zur Alterung

Zur experimentellen Untersuchung des Alterungsverhaltens von LED-Strukturen stehen zwei unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. Einerseits kann am fertig prozessierten Chip die Alterung, welche im elektrischen Betrieb in der Diode stattfindet, mit Hilfe von beschleunigten elektrischen Alterungsversuchen untersucht werden, andererseits existiert ein alternativer optischer Alterungsansatz, welcher insbesondere eine kontaktlose Möglichkeit bietet, das Alterungsverhalten der Strukturen unmittelbar nach der Epitaxie zu analysieren. Im Folgenden sollen die beiden Verfahren besprochen und verglichen werden.

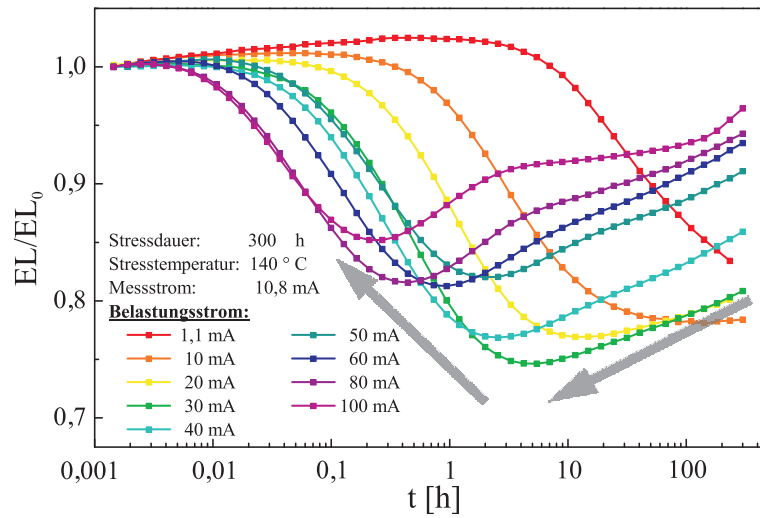
#### 3.4.1 Elektrische Alterung

Standardmäßig wird zur Untersuchung des Alterungsverhaltens von Leuchtdioden ein elektrisches Alterungsverfahren benutzt. Hierbei werden die kompletten LED-Chips unter erhöhten Strom- und Umgebungstemperaturbedingungen als diese im herkömmlichen Betrieb ausgesetzt sind, für einige hundert Stunden betrieben. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die auftretenden Alterungsprozesse temperatur- und stromgetrieben sind und erhöhte Betriebsbedingungen dieselben Alterungsmechanismen auslösen, wie sie im realen Betrieb der LED ausgelöst werden, jedoch beschleunigen. Somit lässt sich bei bekannten Beschleunigungsfaktoren die erwartete Lebensdauer unter Betriebsbedingungen extrapolieren. Für die temperaturbedingte Beschleunigung der Alterungsmechanismen wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass sie dem Arrhenius-Gesetz unterliegen [9]:

$$t(T) = K \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

Hierbei beschreibt  $t$  einen bestimmten Zeitpunkt des Alterungsgeschehens, zum Beispiel den Zeitpunkt an dem die Lichtleistung auf einen bestimmten Prozentwert der ursprünglichen Leistung abgefallen ist. Häufig wird als  $t$  die mittlere Betriebsdauer bis zum Ausfall (engl.: mean time to failure, MTTF) verwendet, also die Zeit bis zu welcher die gemittelte relative Effizienz  $\langle \eta / \eta_0 \rangle$  einen Wert von 0,5 erreicht hat.  $T$  ist die Temperatur während der Alterung der Leuchtdiode und  $k_B$  die Boltzmannkonstante.  $K$  ist ein Proportionalitätsfaktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Alterungsmechanismus. Eine solche Analyse des Alterungsverhaltens über die Abhängigkeit der MTTF von den Stressbedingungen liefert jedoch keinerlei Informationen über den zeitlichen Verlauf der Alterung und gibt insbesondere keinen Aufschluss über das Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen, wie sie im Falle dieser Arbeit vorliegen.

Für die Abhängigkeit der Alterung von der Stromdichte wird im Allgemeinen ein inverser Zusammenhang zwischen den bestimmten Alterungszeitpunkten  $t$  und dem Stresstrom



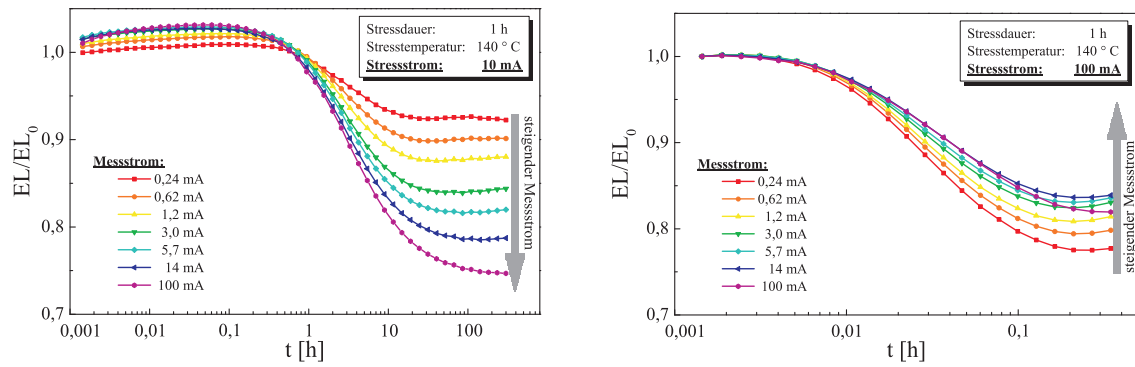
**Abbildung 3.4:** Elektrisches Alterungsverhalten gelber Dünnfilm InGaAlP-LED-Chips für verschiedene Belastungsströme. Neben einer Beschleunigung der Alterungsprozesse mit zunehmendem Belastungsstrom ist auch eine Abhängigkeit ihrer Ausprägung vom Belastungsstrom erkennbar.

$I_{\text{stress}}$  angenommen, d.h. höhere Stromdichten  $I_{\text{stress}}$  während der Alterung führen ebenfalls zu einer Beschleunigung der ablaufenden Alterungsmechanismen [9]:

$$t = K \frac{1}{I_{\text{stress}}^x} \quad (3.13)$$

Hierbei stellen die Proportionalitätskonstante  $K$  sowie der Exponent  $x$  heuristische Fitparameter da, welche mit Hilfe von statistischen Auswertemethoden aus einer hinreichend großen Versuchsserie ermittelt werden können, bei der die Bauteile unter verschiedenen Stromstärken gealtert werden.

Die Annahme, dass erhöhte Umgebungstemperaturen und Betriebsströme in der Diode dieselben Alterungsmechanismen auslösen, wie sie unter normalen Betriebsbedingungen zu erwarten sind, gilt jedoch nur innerhalb gewisser Grenzen. So können unterschiedliche Stressintensitäten nicht nur zu einer Beschleunigung der stattfindenden Alterungsprozesse führen, sondern auch deren Intensität beeinflussen, beziehungsweise andere zusätzliche Degradationsmechanismen, als sie unter normalen Betriebsbedingungen vorliegen würden, auslösen. Dies konnte bereits in früheren Publikationen gezeigt werden [9] und auch im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden solche Effekte beobachtet, wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Man erkennt, dass es sich beim Alterungsverhalten von gelben Dünnfilm LEDs um die bereits zuvor angesprochene Überlagerung von verschiedenen Alterungsvorgängen handelt. Bei einer Erhöhung des Stressstroms wird deutlich, dass neben einer Beschleunigung der ablaufenden unterschiedlichen Alterungsmechanismen auch deren relative Intensität von den Stressbedingungen beeinflusst wird. Diese Beeinflussung der ausgelösten Alterungsmechanismen von den Stressbedingungen muss bei der Auswertung



(a) Degradationsverhalten für verschiedene Messströme bei einem Stressedstrom von 10 mA.

(b) Degradationsverhalten für verschiedene Messströme bei einem Stressedstrom von 100 mA.

**Abbildung 3.5:** Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von gelben LEDs vom Messstrom für zwei verschiedene Stressedströme (10 mA bzw. 100 mA). Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits unterschiedliche Stressbedingungen das detektierbare Alterungsverhalten beeinflussen.

und beim Vergleich von Alterungsdaten mit berücksichtigt werden, insbesondere unter der Zielsetzung, dass die physikalischen Ursachen für die Alterung besser verstanden werden sollen.

Neben der bereits erwähnten Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von den Stressbedingungen zeigt sich, dass sich die verschiedenen Alterungsmechanismen unterschiedlich stark auf das Hochstrom- bzw. Niederstromverhalten der Leuchtdiode auswirken. Das beobachtbare Alterungsverhalten in der Lichtleistung ist also stark abhängig von dem zur Analyse verwendeten Messstrom. Diese Abhängigkeit der gemessenen Alterung vom Messstrom ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Abbildung 3.5 (a) zeigt das Degradationsverhalten gelber Dünnfilm LEDs bei einem Stressedstrom  $I_{\text{stress}} = 10 \text{ mA}$  bei einer Umgebungstemperatur  $T_{\text{stress}} = 140 \text{ °C}$  für eine Reihe verschiedener Messströme. Die Messungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von  $T_{\text{mess}} = 25 \text{ °C}$  durchgeführt. Man erkennt in Abbildung 3.5 (a), dass die negative Alterungskomponente für den Fall, dass die Probe mit geringer Leistung ( $I_{\text{stress}} = 10 \text{ mA}$ ) gealtert wurde, für hohe Messströme stärker ausgeprägt ist, als für niedrige. Geht man jedoch über zu höheren Stressedströmen  $I_{\text{stress}} = 100 \text{ mA}$ , zeigt sich, dass damit nicht nur die ablaufenden Alterungsprozesse beschleunigt werden, sondern sich auch deren Auswirkung auf das messbare Alterungsverhalten für verschiedene Messströme  $I_{\text{mess}}$  verändert, wie bei einem Vergleich von Abbildung 3.5 (a) und 3.5 (b) deutlich wird. Hierbei dominiert für einen Stressedstrom von  $I_{\text{stress}} = 100 \text{ mA}$  (Abbildung 3.5 (b)) bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen die negative Alterungskomponente für niedrige Messströme  $I_{\text{mess}}$  und die Unterschiede im gemessenen Alterungsverhalten zwischen den verschiedenen Messströmen sind insgesamt weniger stark ausgeprägt als im Falle geringen Stressedstromes  $I_{\text{stress}} = 10 \text{ mA}$  (Abbildung 3.5 (a)).

Die Experimente, deren Ergebnisse in Abbildung 3.5 dargestellt sind, wurden an Bauteilen, welche alle aus demselben Wafer stammen durchgeführt. Daher kann der Unterschied im gemessenen Alterungsverhalten nicht durch Unterschiede in den untersuchten LEDs erklärt werden, sondern muss auf die unterschiedlichen Stressbedingungen zurückgeführt werden.

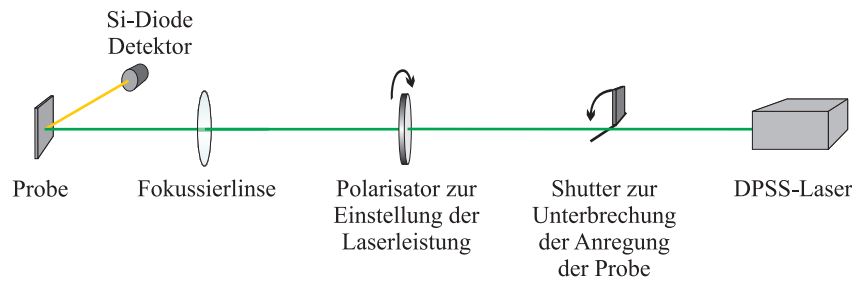
Die Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von LEDs vom Messstrom wird genutzt, um Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Alterungsmechanismen ziehen zu können. So werden Alterungsprozesse, welche vor allem Auswirkungen auf das Kleinstromverhalten der Leuchtdioden zeigen, Veränderungen in der Defektkonzentration in der aktiven Schicht der Leuchtdiode zugeschrieben, was wiederum einer Veränderung in der nichtstrahlenden Rekombinationsrate  $A$  entspricht [44]. Alterungsmechanismen, die hingegen eine dominierende Rolle im Hochstromverhalten der LED zeigen, werden alterungsbedingten Veränderungen in den Confinementschichten der LED zugeordnet, welche einer Veränderung im Leakage-Parameter  $C$  entsprechen [32]. Da jedoch bereits die verwendeten Stressbedingungen die Abhängigkeit des Alterungsverhaltens vom Messstrom beeinflussen und sich zudem das insgesamt beobachtbare Alterungsverhalten in der Regel aus einer Überlagerung der verschiedenen Alterungsmechanismen zusammensetzt, ist eine detaillierte Analyse der Alterungsdaten erforderlich, um einen Einblick in die stattfindenden Alterungsmechanismen zu bekommen.

Auf die Abhängigkeit des Alterungsverhaltens, sowohl von den Stressbedingungen, als auch von den Messbedingungen und auf eine mögliche Erklärung dieses Phänomens wird in den Kapiteln 4 und 5 näher eingegangen werden.

### 3.4.2 Optische Alterung

Neben den etablierten elektrischen Methoden zur Untersuchung von Alterungsphänomenen, welche in Abschnitt 3.4.1 beschrieben werden, existiert ein supplementärer optischer Ansatz zur Untersuchung von Degradationsmechanismen in Leuchtdioden, dessen Erforschung ein zentraler Punkt dieser Arbeit ist. Bei dieser sogenannten „Photoalterung“ wird die zu untersuchende Probe über einen längeren Zeitraum mit Hilfe eines Lasers mit einer Photonenenergie oberhalb der Bandlücke der zu untersuchenden LED Struktur angeregt. Photodegradationsexperimente sind weit verbreitet an Silizium [45, 46] aufgrund von Fragestellungen, die die Degradation von Solarzellen betreffen. An lichtemittierenden optoelektronischen Halbleiterbauelementen wird diese Methode weniger häufig angewendet. Jedoch konnten Annealingeffekte aufgrund rekombinationsunterstützter Defektreaktionen nach intensiver optischer Anregung bereits in II-VI Laserstrukturen [43] und AlGaAs-Laserstrukturen [20] beobachtet werden.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur optisch induzierten Alterung wird der Anregungslaser auf die Probenoberfläche fokussiert, um eine hohe Generationsrate (und damit auch Rekombinationsrate) von Elektron-Loch-Paaren in der aktiven Zone der

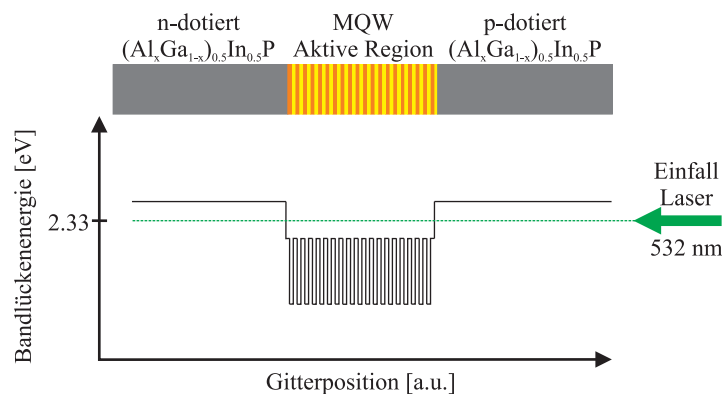


**Abbildung 3.6:** Schematische Skizze des Versuchsaufbaus zur Photoalterung.

LED-Struktur zu erzielen. Der Durchmesser des Laserspots auf der Probenoberfläche beträgt dabei  $\approx 50 \mu\text{m}$ . Die zur Anregung verwendete Photonenenergie liegt unterhalb der Bandlücke der Confinement-Schichten der Probe, so dass die Ladungsträger direkt innerhalb der aktiven Zone generiert werden. Nach bestimmten Zeitintervallen wird die Belastung der Probe mit hoher Laserleistungsdichte mittels eines Shutters unterbrochen und im Anschluss das Photolumineszenzsignal am photogealterten Punkt der Probe für eine Reihe niedrigerer Messlaserintensitäten ausgelesen, bevor die Belastung der Probe mit hoher Laserintensität weiter fortgesetzt wird. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

Die Rekombination von Ladungsträgern führt zu rekombinationsunterstützten Defektreaktionen, wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert. Da die Photonenenergie des Anregungslasers unterhalb der Bandlückenenergie der Confinementschichten liegt (vgl. Abbildung 3.7) und somit die einfallende Laserstrahlung von den Confinementschichten nicht absorbiert wird, findet in diesen Schichten keine Ladungsträgerrekombination statt.

Somit sollten Defektreaktionen, welche die Confinementschichten und somit das Elektronenleakage beeinflussen bei optischen Alterungsexperimenten eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr werden die Ladungsträger direkt in der aktiven Schicht der LED durch Absorption der Laserstrahlung generiert. Daher wird davon ausgegangen, dass die indu-



**Abbildung 3.7:** Schematische Skizze zur Probenstruktur und den entsprechenden Bandlückenenergien der einzelnen Schichten im Vergleich zur Photonenenergie des Anregungslasers.

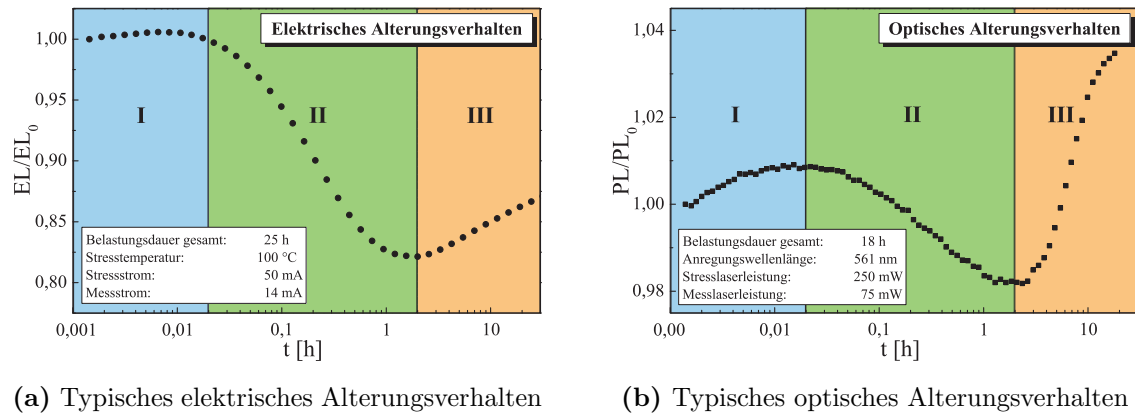
zierten und beobachtbaren Alterungsphänomene, degradationsbedingten Veränderungen in der aktiven Schicht zuzuschreiben sind. Diese Tatsache macht bereits einen ersten interessanten Aspekt des optischen Alterungsverfahrens deutlich: Durch den Vergleich optischer Alterungsdaten mit elektrischen Alterungsdaten derselben Proben, kann eine Trennung von Alterungseffekten, die die aktive Schicht betreffen und solchen, welche die Confinementschichten oder die elektrischen Kontakte betreffen möglich werden, da es sich bei elektrischen Alterungsdaten immer um eine Überlagerung aller Alterungsphänomene handelt. Allerdings erfordert ein Vergleich von optischen und elektrischen Alterungsdaten größte Sorgfalt, da verschiedene zusätzliche Effekte einen direkten Vergleich der Daten beider Methoden sehr schwierig machen.

Ein zusätzlicher Vorteil der Photoalterung gegenüber der elektrischen Alterung ist, dass es sich hierbei um ein kontaktloses Verfahren handelt, womit direkt nach der Epitaxie das Alterungsverhalten der epitaktisch gewachsenen Schichten untersucht werden kann. Somit ergibt sich, dass alle mit Hilfe der Photoalterung beobachtbaren Alterungsmechanismen ihren Ursprung direkt in der durch die Epitaxie verursachte Defektkonfiguration der Probe haben müssen. Zusätzliche Einflüsse auf das Alterungsverhalten, welche während der Chipprozessierung durch diverse Beschichtungs- und Temperschritte hinzukommen und somit das elektrisch beobachtbare Alterungsverhalten am Chip beeinflussen könnten, sind bei der Photoalterung ausgeschlossen.

### 3.4.3 Vergleich zwischen elektrischer und optischer Alterung

Zunächst kann, wie bereits in Abschnitt 3.4.2 erwähnt wurde, nicht davon ausgegangen werden, dass die in der elektrischen Alterung und mittels der optischen Alterung induzierten Alterungsmechanismen identisch, bzw. miteinander vergleichbar sind. Allerdings zeigt sich, dass unter geeigneter optischer Alterungsanregungsdichte mit Hilfe des optischen Alterungsverfahrens ähnliche Alterungseffekte wie unter elektrischen Bedingungen ausgelöst werden können. Dies wird deutlich bei einem Vergleich der elektrischen und optischen Alterungsdaten, welche an ein und derselben Probe gewonnen wurden und in Abbildung 3.8 dargestellt sind.

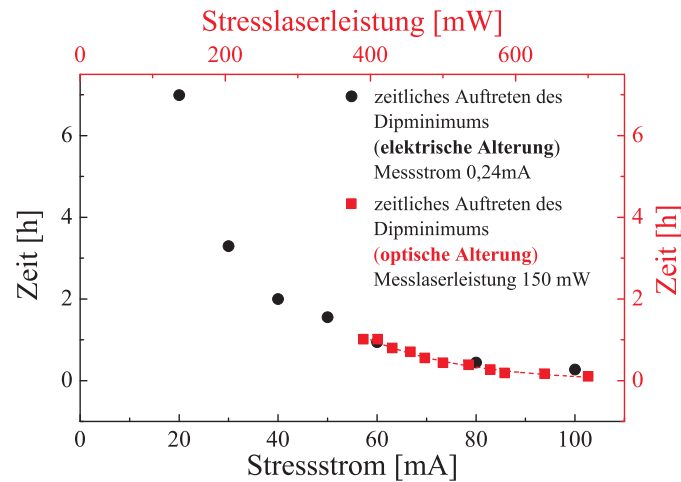
Die untersuchte Probe zeigt das für kurzwellige InGaAlP-LEDs typische Zusammenspiel dreier unterschiedlicher Alterungsmechanismen. Ein anfänglicher positiver Alterungsmechanismus (Region I) wird gefolgt von einem dominierenden negativen Alterungsmechanismus (Region II). Während dieser Zeit nimmt die Effizienz der LED-Struktur im Vergleich zur ursprünglichen Effizienz ab, bis zu einer Sättigung dieses Mechanismus bevor das gesamte Alterungsverhalten schließlich von einem positiven Alterungsmechanismus, bei dem die Effizienz der Struktur wieder zunimmt, dominiert wird (Region III). Obwohl das generelle Zusammenspiel der drei Alterungsmechanismen bei beiden Methoden ähnlich ist, so besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass die negative Degradationskomponente



**Abbildung 3.8:** Vergleich zwischen dem elektrischen und optischen Alterungsverhaltens derselben Probe. Obwohl die relative Ausprägung der einzelnen Alterungsmechanismen bei beiden Alterungsmethoden verschieden ist, zeigt sich dasselbe Zusammenspiel von drei unterschiedlichen Alterungsmechanismen bei beiden Untersuchungsverfahren.

unter elektrisch induzierter Degradation wesentlich stärker ausgeprägt ist als im optischen Alterungsexperiment. Desweiteren scheint der positive Langzeitalterungsmechanismus in den optischen Alterungsmechanismen wesentlich dominierender als unter elektrischen Alterungsbedingungen. Ob dies jedoch daran liegt, dass er in der elektrischen Alterung durch den stärker ausgeprägten negativen Alterungsmechanismus stärker unterdrückt wird, oder ob der positive Alterungsmechanismus in der optischen Alterung tatsächlich stärker ausgeprägt ist als unter elektrischen Bedingungen, kann nicht ohne Weiteres unterschieden werden.

Ähnlich, wie bereits in Abschnitt 3.4.1 Abbildung 3.4 für den Fall der elektrischen Alterung besprochen, zeigt sich auch für die optische Alterung, dass die relative Ausprägung der beobachtbaren drei Alterungsmechanismen zueinander stark von der Anregungslaserleistungsdichte abhängig ist, worauf im folgenden Kapitel detailliert eingegangen werden soll. Diese Tatsache, dass das messbare Alterungsverhalten sowohl für den elektrischen als auch für den optischen Alterungsansatz starke Abhängigkeiten sowohl von den gewählten Stressbedingungen, als auch von den gewählten Messbedingungen zeigt, macht einen direkten Vergleich der mit Hilfe beider Methoden gewonnen Alterungsdaten kaum möglich. Obwohl die absoluten Ausprägungen der unterschiedlichen Alterungsmechanismen in der elektrischen und optischen Alterung nicht miteinander verglichen werden können, kann dennoch für beide Alterungsmethoden der beschleunigende Effekt erhöhter Stressbedingungen auf die in der Probe ablaufenden Alterungsmechanismen erkannt werden. Für einen Vergleich beider Alterungsverfahren wurde als Messgröße der Zeitpunkt, an dem das Gesamtalterungsverhalten das Minimum durchläuft, gewählt. Vergleiche hierzu den typischen Verlauf des Alterungsverhaltens in Abbildung 3.8 (a) und 3.8 (b). Dieser Zeitpunkt, an dem das Gesamtalterungsverhalten das Minimum durchläuft, wurde für verschiedene Stresströme und verschiedene Stresslaserleistungen in Abbildung 3.9 aufgetragen.



**Abbildung 3.9:** Zeitpunkt, an dem das Alterungsverhalten das Minimum durchläuft in Abhängigkeit des Stressesstroms (elektrische Alterung(schwarz)) und der Stresslaserleistung (optische Alterung (rot)).

Man erkennt, dass das Beschleunigungsverhalten für zunehmende Stressintensitäten für beide Alterungsmethoden sehr ähnlich ist. Aufgrund dieses ähnlichen Verhaltens kann angenommen werden, dass die in der Probe vorliegenden Rekombinationsraten für beide Alterungsmethoden von einer vergleichbaren Größenordnung sind. Allerdings sind die Verteilungen der Rekombinationsraten über die aktive Zone für beide Methoden gänzlich verschieden. Auf einen möglichen Einfluss der Rekombinationsratenverteilung auf das messbare Alterungsverhalten soll in Kapitel 5 näher eingegangen werden.



## Kapitel 4

# Überlagerung verschiedener Alterungsmechanismen

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits das komplexe Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen in kurzwelligen InGaAlP-Leuchtdioden und die Abhängigkeit der einzelnen Mechanismen sowohl von der Stressladungsträgerdichte als auch von der Messladungsträgerdichte angesprochen. Im diesem Kapitel werden die mit Hilfe der Photoalterung gewonnenen Alterungsdaten über ein kombiniertes Modell aus dem ABC-Modell für die Quanteneffizienz (Abschnitt 2.3) und dem rekombinationsunterstützten Defektwachstumsmodell nach Lam (Abschnitt 3.3) analysiert. Die wesentlichen Ergebnisse hierzu wurden bereits in einer Publikation des vergangenen Jahres beschrieben [47]. Darüber hinaus wird mit Hilfe von Simulationsdaten, die mit Hilfe der Simulationssoftware SimWindows errechnet wurden, in Abschnitt 4.4 ein möglicher Erklärungsansatz für die experimentell ermittelten Daten vorgeschlagen.

### 4.1 Modell

Das Alterungsverhalten von kurzwelligen InGaAlP-Leuchtdioden setzt sich, wie im vorangegangenen Kapitel 3 gesehen, aus einer Überlagerung von drei Alterungsmechanismen zusammen, genauer gesagt aus zwei Defektausheilmechanismen (positive Sekundenalterung und positive Langzeitalterung) und einem Defektwachstumsmechanismus (negative Alterungskomponente). Eine mathematische Beschreibung der negativen Alterungskomponente wurde bereits in Kapitel 3 mit Hilfe des sättigenden Defektwachstumsmodells nach Lam eingeführt (vgl. Gleichung (3.8)). Für die beiden positiven Alterungsmechanismen (positive Sekundenalterung und positive Langzeitalterung) wird als Ursache das exponentielle Ausheilen von Defekten angenommen. Daher werden diese beiden Alterungsmechanismen mit Hilfe der Terme  $K_1 \exp(-\lambda_1 t)$  und  $K_3 \exp(-\lambda_3 t)$  beschrieben. Unter der Annahme, dass die bei der Alterung ablaufenden Mechanismen voneinander unabhängig sind, kann die zeitliche Entwicklung der Gesamtanzahl der als nichtstrahlende Störstellen wirkenden Defekte  $N_d^{\text{gesamt}}$  wie folgt beschrieben werden:

$$N_d^{\text{gesamt}}(t) = K_1 \exp(-\lambda_1 t) + \frac{K_2}{1 + (\frac{K_2}{N_{d2}(0)} - 1) \exp(-\lambda_2 t)} + K_3 \exp(-\lambda_3 t) \quad (4.1)$$

Aus Gründen der einheitlichen Notation wurden die Parameter  $M$  und  $G_{n_{\text{stress}}} + B_{n_{\text{stress}}}$  aus Gleichung (3.8) umbenannt in:

$$\begin{aligned} K_2 &= M \\ \lambda_2 &= G_{n_{\text{stress}}} + B_{n_{\text{stress}}} \quad . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Parameter  $K_i$  in Gleichung (4.1) sind Gewichtungsparemeter, welche die relative Ausprägung der unterschiedlichen Defektreaktionen beschreiben und  $\lambda_i$  die typischen Wachstums- und Ausheilraten der jeweiligen Defekte.  $N_{d2}(0)$  ist die ursprünglich vorhandene Defektdichte von Defekttyp 2, welcher das negative Alterungsverhalten verursacht. Insbesondere beinhalten auch die Gewichtungsparemeter  $K_1$  und  $K_3$  die jeweils ursprünglich vorhandenen Defektdichten  $N_{d1}(0)$  und  $N_{d3}(0)$  der zugrunde liegenden Defektart.

Die Defektentwicklungsraten  $\lambda_i$  nach Gleichung (3.7) sind insbesondere abhängig von der Anzahl der freien Ladungsträger während des Stresses der Probe  $n_{\text{stress}}$ :

$$\lambda_i \propto l_i n_{\text{stress}}^2 \exp\left(-\frac{E_{Ai}}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

Dabei kann  $l_i$  als ein Maß für die Effizienz angesehen werden, mit der der jeweilige Defektreaktionsprozess stattfindet. Diese Effizienz des jeweiligen Defektreaktionsprozesses ist abhängig vom jeweiligen zu Grunde liegenden Defekttyp. Die Abhängigkeit der Defektreaktionsrate von der Aktivierungsenergie  $E_{Ai}$  und der Temperatur wird beschrieben durch den Term  $\exp\left(-\frac{E_{Ai}}{k_B T}\right)$ , wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante ist.

In Abschnitt 2.3 wurde die Quanteneffizienz für den Fall der elektrischen Ladungsträgerinjektion, wie es unter normalem elektrischen Betrieb von Leuchtdioden der Fall ist, hergeleitet. Da in den hier betrachteten Photoalterungsexperimenten die Ladungsträger jedoch optisch generiert werden, lässt sich somit für die externe Quanteneffizienz unter optischer Anregung schreiben:

$$\eta_{\text{EQE}}^{\text{opt}} = \frac{P_{\text{opt}}^{\text{out}} / E_{\text{opt}}^{\text{out}}}{P_{\text{opt}}^{\text{in}} / E_{\text{opt}}^{\text{in}}} \quad (4.4)$$

Dabei sind  $P_{\text{opt}}^{\text{in}}$  und  $E_{\text{opt}}^{\text{in}}$  die optische Leistung und Photonenenergie des Anregungslasers.  $P_{\text{opt}}^{\text{out}}$  und  $E_{\text{opt}}^{\text{out}}$  sind die Leistung und Photonenenergie des Photolumineszenz-Signals der untersuchten LED-Struktur.

Analog zu Gleichung (2.5) gilt für die optische externe Quanteneffizienz:

$$\eta_{\text{EQE}}^{\text{opt}} = \eta_{\text{QE}} \cdot \eta_{\text{extr}} \cdot \eta_{\text{abs}} \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, dass sich während der Photoalterung die Absorptionseffizienz  $\eta_{\text{abs}}$  und Extraktionseffizienz  $\eta_{\text{extr}}$  nicht ändert, lassen sich somit alle Veränderungen in der

gemessenen externen Quanteneffizienz  $\Delta\eta_{\text{EQE}}^{\text{opt}}$  direkt alterungsbedingten Änderungen in der internen Quanteneffizienz  $\Delta\eta_{\text{IQE}}^{\text{opt}}$  zuschreiben:

$$\Delta\eta_{\text{EQE}}^{\text{opt}} = \Delta\eta_{\text{IQE}}^{\text{opt}} \quad (4.6)$$

Nach Gleichung (2.16) ist die Abhängigkeit der internen Quanteneffizienz  $\eta_{\text{IQE}}^{\text{opt}}$  von der Messladungsträgerdichte  $n_{\text{mess}}$  gegeben durch:

$$\eta_{\text{IQE}} = \frac{B\delta n_{\text{mess}}^2}{(B + C)\delta n_{\text{mess}}^2 + A\delta n_{\text{mess}}} \quad (4.7)$$

Der Parameter  $B$  für die strahlende Rekombinationsrate wird in der Regel als materialabhängige Konstante angenommen. Ferner wird davon ausgegangen, dass Leakageeffekte, welche durch den Parameter  $C$  beschrieben werden, bei optischen Alterungsexperimenten, bei welchen die Ladungsträger direkt in der aktiven Zone generiert werden, im Gegensatz zu elektrischen Alterungsuntersuchungen, eine eher untergeordnete Rolle spielen. Der Parameter  $A$  für die nichtstrahlende Rekombination ist proportional zur Gesamtanzahl der als nichtstrahlende Rekombinationszentren wirkenden Defekte  $N_d^{\text{gesamt}}$ , welche sich nach Gleichung (4.1) während der Alterung ändert. Somit wird auch die interne Quanteneffizienz  $\eta_{\text{IQE}}$  zeitabhängig und es gilt nach Gleichungen (4.7) und (4.1):

$$\eta_{\text{IQE}}(t) = \frac{B\delta n_{\text{mess}}^2}{(B + C)\delta n_{\text{mess}}^2 + A(t)\delta n_{\text{mess}}} \quad (4.8)$$

mit

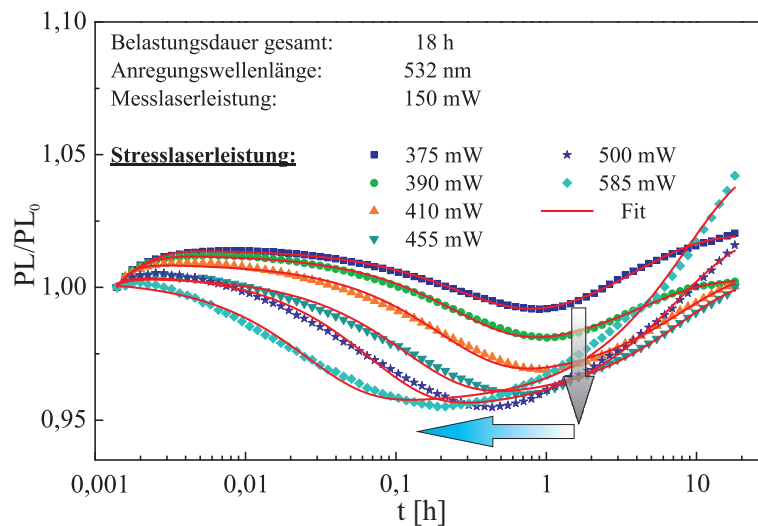
$$A(t) \propto N_d^{\text{gesamt}}(t) = K_1 \exp(-\lambda_1 t) + \frac{K_2}{1 + (\frac{K_2}{N_{d2}(0)} - 1) \exp(-\lambda_2 t)} + K_3 \exp(-\lambda_3 t)$$

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, dass sich auch der Leakage-Parameter  $C$  während der Alterung verändert. So können beispielsweise Alterungseffekte in den Confinementschichten die effektive Bandlücke in diesen Schichten beeinflussen. Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, beeinflusst die Dotierung in den Confinementschichten deren effektive Bandlücke. Eine Aktivierung von Dotieratomen während der Alterung würde somit die relative Barrierenhöhe zwischen aktiver Zone und den Confinementschichten der Leuchtdiode verändern, was zu einer alterungsbedingten Beeinflussung des Ladungsträger-Leakage führen würde. Da in den hier durchgeführten Photoalterungsexperimenten die Photonenenergie unterhalb der Bandlücke der Confinementschichten liegt, werden dort keine Elektron-Loch-Paare durch die einfallende Laserstrahlung generiert, weshalb davon ausgegangen wird, dass auch rekombinationsunterstützte Defektreaktionen in diesen Schichten nicht stattfinden. Eine Diffusion von in der aktiven Schicht generierten Ladungsträgern in die angrenzenden Confinementschichten ist zwar nicht auszuschließen, dennoch wird angenommen, dass solche

Effekte in der Photoalterung eine geringere Rolle spielen, als in elektrischen Alterungsversuchen. Daher werden zunächst alle in der Photoalterung beobachteten Alterungsprozesse Änderungen im nichtstrahlenden Rekombinationsparameter  $A$  zugeschrieben. Sollten dennoch ein oder mehr Degradationsprozesse Veränderungen im Leakage Parameter zuzuordnen sein, sollte sich dies in einem stark nichtlinearen Verhalten der Gewichtungparameter  $K_i$  mit der Messlaserleistung zeigen.

## 4.2 Variation in der Stresslaserleistung

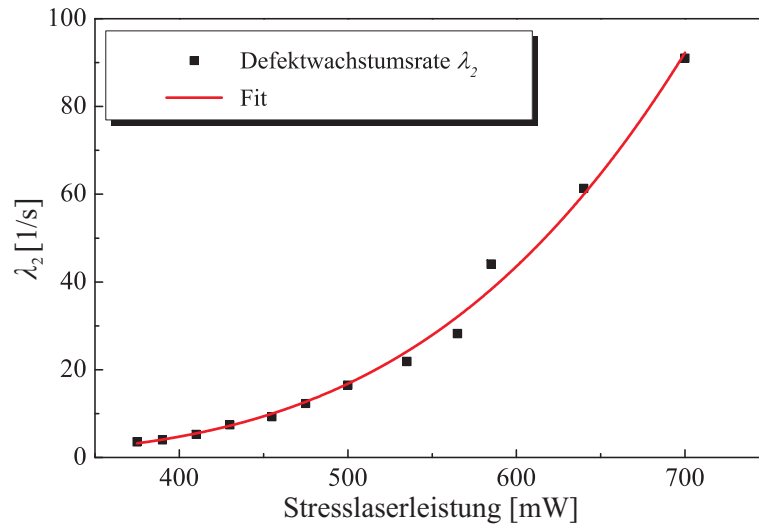
Abbildung 4.1 zeigt das PL-Degradationsverhalten für eine Reihe von verschiedenen Stresslaserleistungen und die dazugehörigen Fitkurven, welche mit dem mehrkomponentigen Defektwachstums und -annealing Modell nach Gleichung (4.8) erhalten wurden. Es ist erkennbar, dass das Modell einen sehr guten Fit und eine sehr gute Erklärung für die experimentell gewonnenen Daten liefert. Mit einer Erhöhung der Stresslaserleistung sind



**Abbildung 4.1:** Verhalten der Photolumineszenz Degradation mit der Zeit für eine Reihe verschiedener Stresslaserleistungen und dazugehörige Fitkurven nach dem Alterungsmodell von Lam et al.

zwei unterschiedliche Effekte, die sich auf das Alterungsverhalten auswirken, verbunden. Dabei zeigt sich mit zunehmender Stresslaserleistungsdichte eine Beschleunigung der unterschiedlichen in der Probe ablaufenden Alterungsmechanismen, da sich die insgesamt gemessenen Alterungskurven hin zu kürzeren Zeiten verschieben, was durch den blauen horizontalen Pfeil in Abbildung 4.1 angedeutet wird. Diese Beschleunigung der ablaufenden Alterungsprozesse ist nach Gleichung (4.3) in guter Übereinstimmung mit dem zugrunde liegenden Modell, da für die Defektevolutionsraten  $\lambda_i \propto n_{\text{stress}}^2$  gilt.

Zusätzlich zur Beschleunigung der ablaufenden Alterungsprozesse mit zunehmender Stresslaserleistung zeigt sich ferner, dass sich die Ausprägungen der verschiedenen Alterungs-

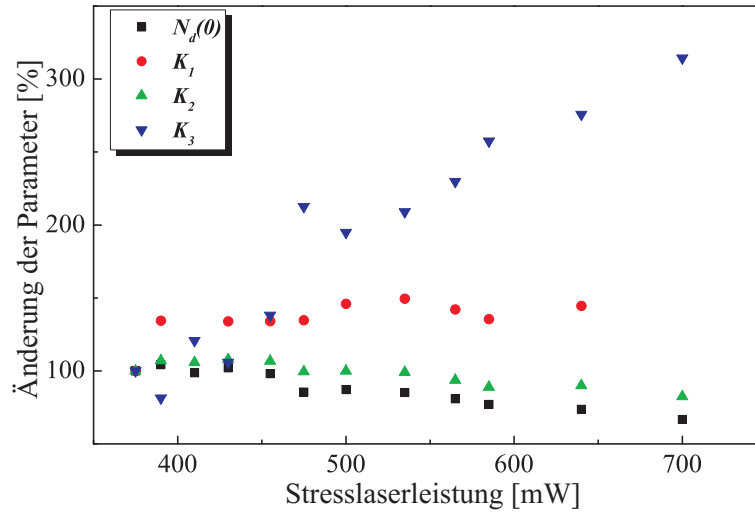


**Abbildung 4.2:** Abhängigkeit der Defektwachstumsrate  $\lambda_2$ , welche die negative Degradationskomponente im gesamten Photolumineszenzalterungsverhalten beschreibt, von der Stresslaserleistungsdichte. Die durchgezogene Linie ist die dazugehörige parabolische Fitkurve nach Gleichung (4.3).

mechanismen relativ zueinander mit zunehmender Stressladungsträgerdichte verändern, was durch den grauen vertikalen Pfeil in Abbildung 4.1 angedeutet wird. So ist erkennbar, dass die negative PL-Alterungskomponente mit steigender Stresslaserleistung sich zunehmend stärker abzeichnet. Aus elektrischen Degradationsversuchen ist bekannt, dass erhöhte Stressbedingungen nicht nur zu einer Beschleunigung der Alterungsmechanismen führen, sondern auch das beobachtbare Alterungsverhalten an sich beeinflussen können [9], wie bereits in Abschnitt 3.4.1 angesprochen wurde.

Die Abhängigkeit der Defektwachstumsrate  $\lambda_2$  für die negative Komponente des Gesamalterungsverhaltens von der Stresslaserleistung  $P_{\text{stress}}$  ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Gemäß dem mehrkomponentigen Defektentwicklungsmodell nach Lam, zeigt die Defektwachstumsrate ein quadratisches Verhalten mit der Stresslaserleistung  $P_{\text{stress}}$ . Dies spricht dafür, dass der zugrunde liegende Degradationsmechanismus einen rekombinationsunterstützten Ursprung in der aktiven Zone der LED hat.

Abbildung 4.3 zeigt die Abhängigkeit der übrigen Fitparameter von der Stresslaserleistung. Dabei erweisen sich die Gewichtungparameter  $K_1$  und  $K_2$  ebenso wie die anfängliche Defektdichte  $N_{d2}(0)$  von Defektyp 2 als weitestgehend unabhängig von der Stresslaserleistung über den untersuchten Bereich. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem zugrunde gelegten Degradationsmodell, da die anfängliche Defektdichte  $N_{d2}(0)$  zu Beginn des Alterungsexperiments eine Probencharakteristik ist, welche während des epitaktischen Wachstums der Probe festgelegt wird, und daher unabhängig von der Stresslaserleistung ist. Für den Gewichtungparameter  $K_3$  zeigt sich jedoch eine starke Abhängigkeit von der Stresslaserleistung. Nach dem Modell sind die Gewichtungparameter  $K_i$



**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der Änderung der Gewichtungparameter  $K_i$  und der anfänglichen Defektdichte  $N_{d2}(0)$  von Defekttyp 2 von der Stresslaserleistung.

proportional zur anfänglichen Dichte der für den jeweiligen Alterungsprozess verantwortlichen Defektart  $N_{di}(0)$  sind. Gemäß dieser Theorie zeigen  $K_1$  und  $K_2$  keine signifikante Abhängigkeit von der Stresslaserleistung, wohingegen der Gewichtungparameter  $K_3$  für die positive Langzeitalterung eine starke, etwa lineare, Abhängigkeit von der verwendeten Stresslaserleistung aufweist.

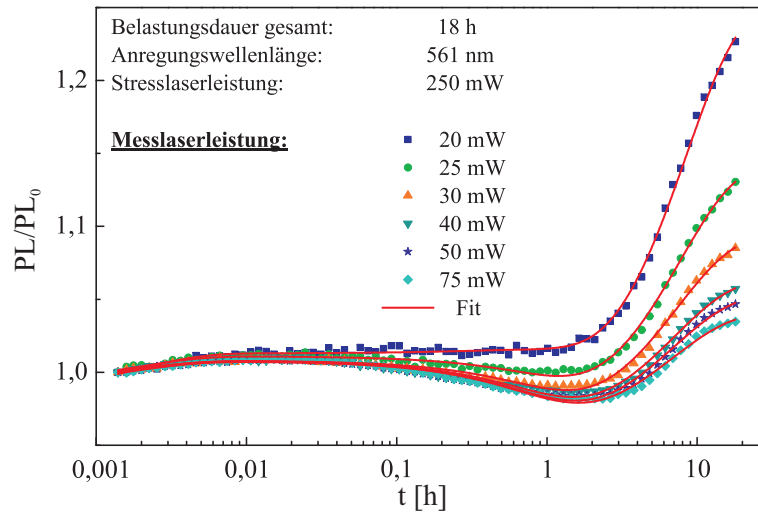
An dieser Stelle sei angemerkt, dass ferner für alle Parameter  $K_i$  gilt:

$$K_i \propto N_{di}(0) = \frac{N_i(0)}{V} \quad (4.9)$$

Hierbei entspricht  $N_i(0)$  der Anzahl der jeweiligen Defekte zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $V$  beschreibt das untersuchte Probenvolumen. Somit könnte eine stresslaserleistungsabhängige Veränderung im angeregten Probenvolumen zusammen mit einer über die LED-Struktur inhomogenen Verteilung der unterschiedlichen Defektarten eine mögliche Erklärung für die Abhängigkeit der Gewichtungparameter von der Stresslaserleistung liefern. Auf diesen Aspekt soll im weiteren Verlauf in Abschnitt 4.4 noch näher eingegangen werden.

### 4.3 Variation der Messlaserleistung

Neben der Beschleunigung des Alterungsverhaltens mit zunehmender Stresslaserleistung und zusätzlich auftretenden Veränderungen in den relativen Gewichtungen der einzelnen Alterungsmechanismen zueinander kann darüber hinaus eine Abhängigkeit des Photoalterungsverhaltens von der Messlaserleistung  $P_{\text{mess}}$  beobachtet werden. Solche Unterschiede im gemessenen Alterungsverhalten für verschiedene Messladungsträgerdichten  $n_{\text{mess}}$  sind wohlbekannt aus elektrischen Degradationsuntersuchungen [9, 44]. Aber auch für optisch



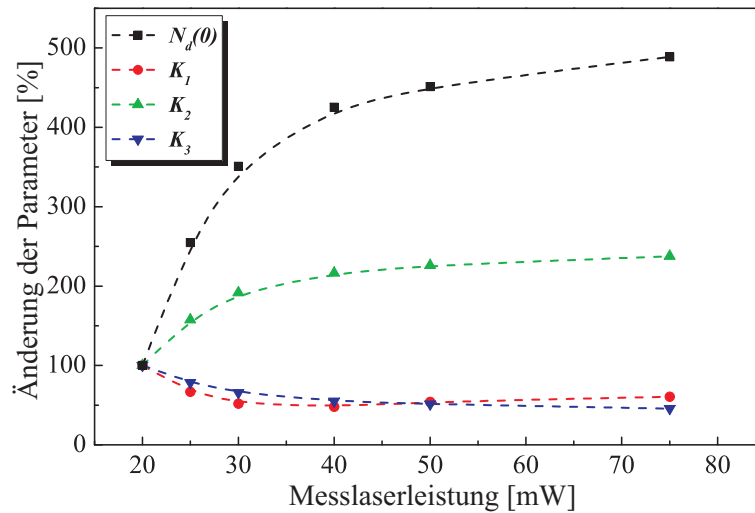
**Abbildung 4.4:** Photolumineszenz-Degradationsverhalten für verschiedene Messlaserleistungsdichten, wobei die Probe mit derselben Stresslaserleistungsdichte gealtert wurde. Die durchgezogenen Linien sind die dazugehörigen Fitkurven nach dem Modell nach Lam.

induzierte Alterungseffekte konnten an II-VI Laserdioden ähnliche Abhängigkeiten des gemessenen Alterungsverhaltens von der verwendeten Anregungslaserleistungsdichte nachgewiesen werden [43], wie sie auch bei der hier untersuchten Probe auftreten.

Abbildung 4.4 zeigt die Photoalterungsdaten für eine Reihe verschiedener Messlaserleistungsdichten. Betrachtet man den Zeitpunkt des Auftretens des Minimums im Alterungsverhalten, so wird deutlich, dass die Defektevolutionsraten  $\lambda_i$  gemäß dem zugrunde liegenden Modell unabhängig von der Messlaserleistung sind, da die Probe mit ein und derselben Stresslaserleistung gealtert wurde. Der Unterschied in den Alterungsdaten für verschiedene Messlaserleistungen kann somit lediglich mit einer Variation der relativen Ausprägung der einzelnen Degradationsmechanismen begründet werden, also einer Abhängigkeit der Gewichtungsparemeter  $K_i$  von der Messlaserleistung. Daher wurden für die Fitkurven die Beschleunigungsraten  $\lambda_i$  für die Daten aller Messleistungen als gemeinsame Variablen behandelt und nur die Gewichtungsparemeter  $K_i$  der einzelnen Alterungsmechanismen und  $N_{d2}(0)$  variiert. Man erkennt, dass mit Hilfe des mehrkomponentigen Defektevolutionsmodells eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten gewonnen werden kann.

Darüber hinaus wird aus Abbildung 4.4 ersichtlich, dass die Ausprägung der einzelnen Alterungsmechanismen nicht nur, wie zuvor besprochen, von der Stresslaserleistung abhängt, sondern auch stark durch die verwendete Messlaserleistung bedingt ist. So wird deutlich, dass der negative Alterungsmechanismus für höhere Messlaserleistungen zunehmend an Intensität gewinnt, wohingegen die negative Alterungskomponente für geringe Messlaserleistungen keinen signifikanten Einfluss auf das Gesamtalterungsverhalten hat.

In Gleichung (4.8) wurde angenommen, dass alle Alterungsmechanismen dem Parameter  $A$  für die nichtstrahlende Rekombination zuzuordnen sind. Aufgrund der experimentell sicht-



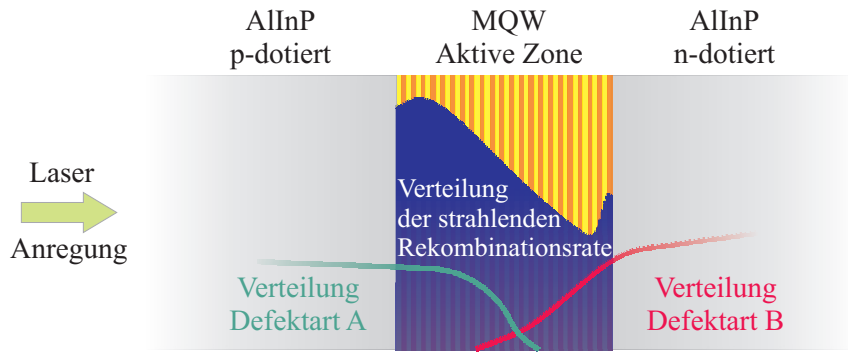
**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit der Änderung der Gewichtungsparemeter  $K_i$  und  $N_{d2}(0)$  der drei Photolumineszenz-Degradationsmechanismen von der Messlaserleistung. Die gestrichelten Linien dienen der besseren Übersicht.

baren verstärkten Gewichtung des negativen Alterungsmechanismus für hohe Ladungsträgerdichten, könnte man diese ursprüngliche Annahme anzweifeln und vermuten, dass dieser Alterungsmechanismus eher auf Veränderungen im Ladungsträgerleakage zurückzuführen ist, als auf Veränderungen in der nichtstrahlenden Rekombinationsrate. Sollte dies der Fall sein, so müsste sich dies in einer quadratischen Abhängigkeit des dazugehörigen Fitparameters von der Messlaserleistung zeigen. Die Abhängigkeit der einzelnen Gewichtungsparemeter  $K_i$  und  $N_{d2}(0)$  ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Hierbei wurden die Fitparameter für alle Messlaserleistungen auf den jeweiligen Wert des Fitparameters, welcher für die niedrigste Messlaserleistung erhalten wurde, normiert. Es ist erkennbar, dass die den negativen Alterungsmechanismus beschreibenden Fitparameter  $K_2$  und  $N_{d2}(0)$  mit steigender Messlaserleistung zunehmen, wohingegen die Gewichtungsparemeter  $K_1$  und  $K_3$  eine abnehmende Tendenz aufweisen. Dennoch zeigt kein Fitparameter eine quadratische Abhängigkeit von der Messlaserleistung, wie es zu erwarten wäre. Daher wird davon ausgegangen, dass Ladungsträgerleakage nicht als Erklärung für die beobachtete Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Messlaserleistung herangezogen werden kann. Im folgenden Abschnitt soll deshalb ein alternativer Erklärungsansatz erläutert werden.

## 4.4 Simulationen mit SimWindows

Im vorangegangenen Abschnitt 4.2 wurde bereits angesprochen, dass eine laserleistungsabhängige Anregung verschiedener Volumina der Leuchtdiode und eine damit verbundene laserleistungsabhängige Untersuchung von inhomogen über die Schichtstruktur verteilten Defekttypen eine mögliche Erklärung für das mit der Anregungslaserleistung variierende





**Abbildung 4.6:** Skizze der örtlichen Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate unter PL-Anregung über die LED-Struktur und beispielhaft angenommene Verteilungen verschiedener Defektarten.

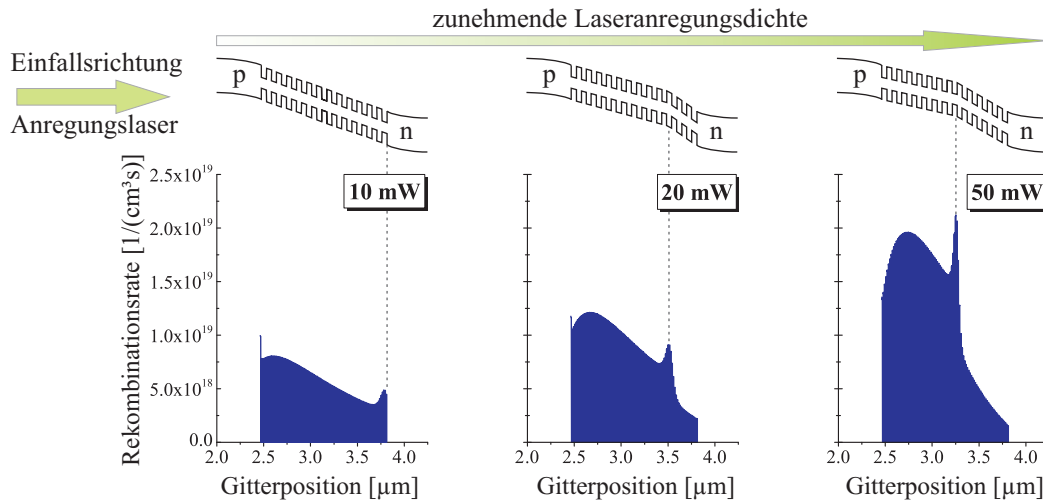
Alterungsverhalten liefern könnte. Mit anderen Worten bedeutet dies, dass für verschiedene Laserleistungen bevorzugt Alterungsmechanismen, welche eher auf der n-Seite der aktiven Zone bzw. auf der p-Seite der aktiven Zone angesiedelt sind, untersucht werden. Für den Fall des elektrischen Betriebes von Leuchtdioden wurde die Möglichkeit einer injektionsstromabhängigen Verschiebung des Schwerpunktes der Rekombinationsrate über die aktive Zone der LED bereits in [35] angesprochen. Im Folgenden soll nun der Fall einer Abhängigkeit der Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone von der PL-Anregungsleistungsdichte diskutiert werden.

Die grundsätzliche Idee ist folgende: Durch eine über die aktive Zone der LED inhomogene Rekombinationsrate gehen die Beiträge der Ausheil- bzw. Wachstumsraten unterschiedlich lokalisierter Defektarten mit verschiedenen Gewichtungen in das insgesamt detektierte Photolumineszenzsignal ein. Diese Idee ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Das gemessene aufgrund der Alterung zeitlich veränderliche Photolumineszenzsignal  $PL(t, P_{\text{mess}})$  kann somit als Gewichtung der Verteilungsfunktion der strahlenden Rekombinationsrate  $R(z, P_{\text{mess}})$  mit den Verteilungsfunktionen  $N_i(z, t)$  der an der Alterung beteiligten Defekttypen aufgefasst werden. Im Falle von zwei verschiedenen Defektarten seien die entsprechenden Verteilungsfunktionen gegeben durch  $N_1(z, t)$  und  $N_2(z, t)$ . Dabei beschreibt  $z$  die Wachstumsrichtung der LED-Struktur. Es gilt also:

$$PL(t, P_{\text{mess}}) = \int_z R(z, P_{\text{mess}}) [N_1(z, t) + N_2(z, t)] dz \quad (4.10)$$

Die Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der LED-Struktur unter PL-Anregung wurde mit Hilfe der Simulationssoftware SimWindows [48] durchgeführt. Dabei wurden die Simulationsparameter entsprechend den experimentellen Bedingungen während der Photoalterungsexperimente gewählt. Aus Abbildung 4.6 wird deutlich, dass die Rekombinationsrate sehr inhomogen über die aktive Zone der LED verteilt ist. Da

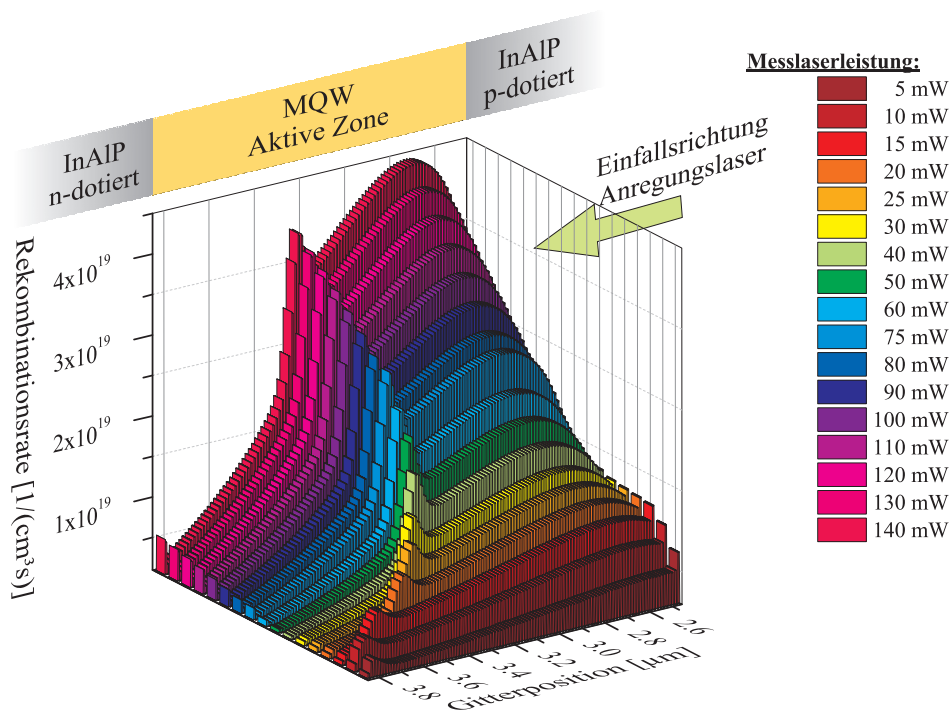


**Abbildung 4.7:** Simulierte Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone für verschiedene Anregungsdichten.

die PL-Anregung von der p-dotierten Seite der LED-Struktur erfolgt, ist die Generation und somit auch die Rekombination von Ladungsträgern gemäß dem Absorptionsgesetz in den p-seitigen Quantentöpfen höher als in den n-seitigen Quantentöpfen. Ferner ist jedoch erkennbar, dass es an der Grenzfläche von der aktiven Zone zum n-Confinement zu einer Erhöhung der strahlenden Rekombinationsrate kommt.

Die Simulation wurde für verschiedene Anregungsdichten durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die simulierte strahlende Rekombinationsratenverteilung stark von der Anregungsdichte abhängt, was in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Während sich die erhöhte Rekombinationsrate für niedrige Anregungslaserleistungen noch an der Grenzfläche von der aktiven Zone zum n-Confinement befindet, verschiebt sich diese Überhöhung der Rekombinationsrate mit steigender Anregungslaserleistung zunehmend in Richtung der Mitte der aktiven Zone. Als Grund für die Entstehung dieser Überhöhung in der Rekombinationsverteilung wird die Ausbildung von optisch induzierten elektrischen Felddomänen in der Übergitterstruktur der LED angenommen. Die Ausbildung von Zonen mit unterschiedlicher elektrischer Feldstärke ist ein weit verbreitetes Phänomen in Übergitterstrukturen, für den Fall, dass hohe Ladungsträgerdichten in der Struktur vorhanden sind. Diese können entweder elektrisch injiziert oder, wie im hier vorliegenden Fall, optisch induziert sein. Eine weitergehende Erläuterung zu Felddomänen in Übergittern findet sich in Anhang A. Diese Aufspaltung des gesamten Übergitters in Bereiche mit unterschiedlich starken elektrischen Feldern ist in Abbildung 4.7 durch die bei den p- bzw. n-seitigen Quantentöpfen unterschiedlich starke Bandverbiegung schematisch skizziert. An der Grenzfläche zwischen den beiden Felddomänen kommt es zu einer Ansammlung von Ladungsträgern, woraus die an dieser Stelle erkennbare erhöhte Rekombinationsrate resultiert.

In Abbildung 4.8 sind die simulierten Rekombinationsratenverteilungen für eine Reihe von



**Abbildung 4.8:** Abhängigkeit der simulierten Rekombinationsverteilung für eine Serie von verschiedenen Anregungslaserleistungsdichten.

verschiedenen Anregungslaserleistungen zwischen 5 mW und 140 mW dargestellt. Man erkennt, dass sich mit zunehmender Anregungslaserleistung die auf der n-Seite lokalisierte Domäne mit hoher Feldstärke zunehmend ausdehnt und sich dadurch die Rekombinationsüberhöhung an der Grenzfläche zwischen den beiden Felddomänen weiter in Richtung der Mitte der aktiven Zone verschiebt.

Somit verändert sich das Verhältnis der Beiträge von n-seitigen und p-seitigen Quantentöpfen zum gesamt gemessenen Photolumineszenzsignal und es ist zu erwarten, dass sich n-seitig lokalisierte Defektarten, und damit verbunden auch ihre Wachstums- bzw. Ausheilprozesse, für hohe Messlaserleistungen  $P_{\text{mess}}$  weniger stark auf das detektierte Photolumineszenzsignal auswirken als für niedrige Messlaserleistungen  $P_{\text{mess}}$ . Umgekehrt gilt für p-seitig lokalisierte Defekttypen, dass deren alterungsbedingte Veränderungen in ihrer Anzahl einen stärkeren Einfluss auf das mit hohen Messlaserleistungen detektierte Photolumineszenzsignal haben.

Zur Untersuchung, ob eine solche Überlagerung von inhomogener anregungslaserleistungsabhängigen Rekombinationsrate und inhomogener Defektverteilung eine mögliche Erklärung für die experimentell beobachtete Abhängigkeit der Gewichtungparameter  $K_i$  (vgl. Abbildung 4.3) liefern kann, wurde das Integral über die mit der Defektverteilung  $N_i(z)$

gewichteten Rekombinationsrate  $R(z, P_{\text{mess}})$

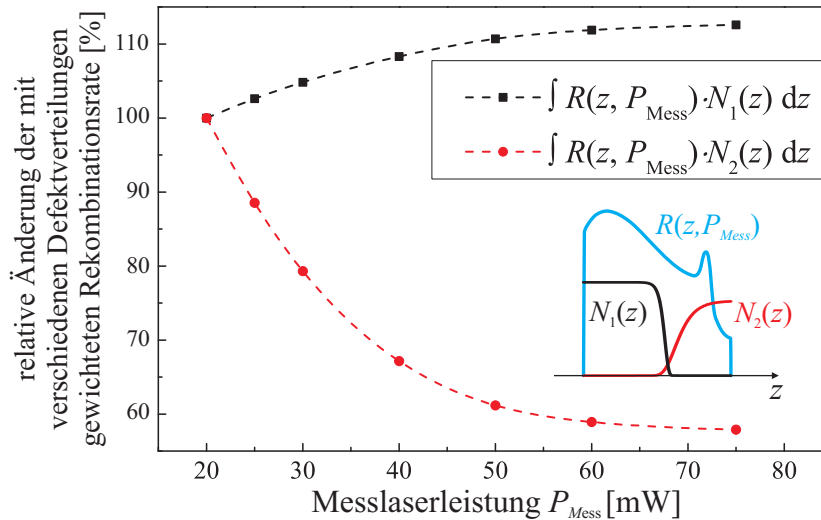
$$\int_z R(z, P_{\text{Mess}}) \cdot N_i(z) dz \quad (4.11)$$

für verschiedene Laseranregungsdichten  $P_{\text{mess}}$  berechnet, wobei dieses auf die für die jeweilige Laseranregungsdichte ungewichtete Gesamtrekombination  $\int_z R(z, P_{\text{mess}}) dz$  normiert wurde.

Die auf diese Weise ermittelten Werte wurden analog zu den experimentellen Ergebnissen (vgl. Abschnitt 4.3), auf den für eine Anregungslaserleistung von 20 mW erhaltenen Wert normiert:

$$\frac{\int_z R(z, P_{\text{mess}}) \cdot N_i(z) dz}{\int_z R(z, P_{\text{mess}} = 20 \text{ mW}) \cdot N_i(z) dz} \cdot \frac{\int_z R(z, P_{\text{mess}} = 20 \text{ mW}) dz}{\int_z R(z, P_{\text{mess}}) dz} \quad (4.12)$$

Abbildung 4.9 zeigt die Abhängigkeit der auf diese Weise ermittelten Ergebnisse von der Messlaserleistung  $P_{\text{mess}}$  für die Gewichtung der Rekombinationsrate mit zwei unterschiedlichen Defektverteilungsfunktionen  $N_1(z)$  und  $N_2(z)$ . Man erkennt, dass dieses Modell eine qualitativ gute Erklärung für die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Gewichtungsparameter  $K_i$  von der Messlaserleistung  $P_{\text{mess}}$  liefert (vgl. Abbildung 4.3). Eine quantitative Ermittlung der Verteilung verschiedener Defektarten über die LED-Struktur ist jedoch nicht möglich. In früheren Untersuchungen an älteren InGaAlPLED-Strukturen mittels DLTS konnte gezeigt werden, dass die Defektkonzentration in Richtung der Confinement-schichten zunimmt [32]. Ein ähnlicher Effekt ist auch für die hier vorliegenden Strukturen denkbar, worauf die mit Hilfe dieses Modells abgeschätzten Ergebnisse hindeuten.



**Abbildung 4.9:** Abhängigkeit des Integrals über die mit verschiedenen Defektverteilungen gewichteten simulierten Rekombinationsrate von unterschiedlichen Messlaserleistungsdichten  $P_{\text{mess}}$ . Die Werte wurden auf den für eine Messlaserleistung von 20 mW berechneten Wert normiert.

#### 4.4.1 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das in kurzwelligen InGaAlP-LED-Strukturen vorliegende Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen, sehr gut durch ein multikomponentiges Defektevolutionsmodell nach Lam et al. beschrieben werden kann. Dieses Modell nach Lam wurde darüber hinaus mit dem ABC-Modell verknüpft, welches den Einfluss von nichtstrahlender und strahlender Rekombination sowie von Ladungsträgerleakage auf die interne Quanteneffizienz der LED beschreibt. Die Analyse der mit Hilfe dieses Ansatzes aus den experimentellen Daten gewonnenen Parameter zeigt, dass im Falle von Photoalterungsexperimenten, die Ursache für die Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Messlaserleistung nicht mit Ladungsträgerleakage begründet werden kann. Gleichzeitig deuten Simulationsergebnisse an, dass eine mögliche Erklärung für die Abhängigkeit des detektierten Alterungsverhaltens von der Anregungslaserleistung, eine anregungslaserleistungsabhängige Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone der LED sein könnte. Dies hat in Kombination mit einer inhomogenen Verteilung unterschiedlicher Defektarten über die LED-Struktur zur Folge, dass alterungsbedingte Veränderungen in der Konzentration der jeweiligen Defekte, sich auf das für verschiedene Laserleistungen detektierte Signal unterschiedlich stark auswirken.



## Kapitel 5

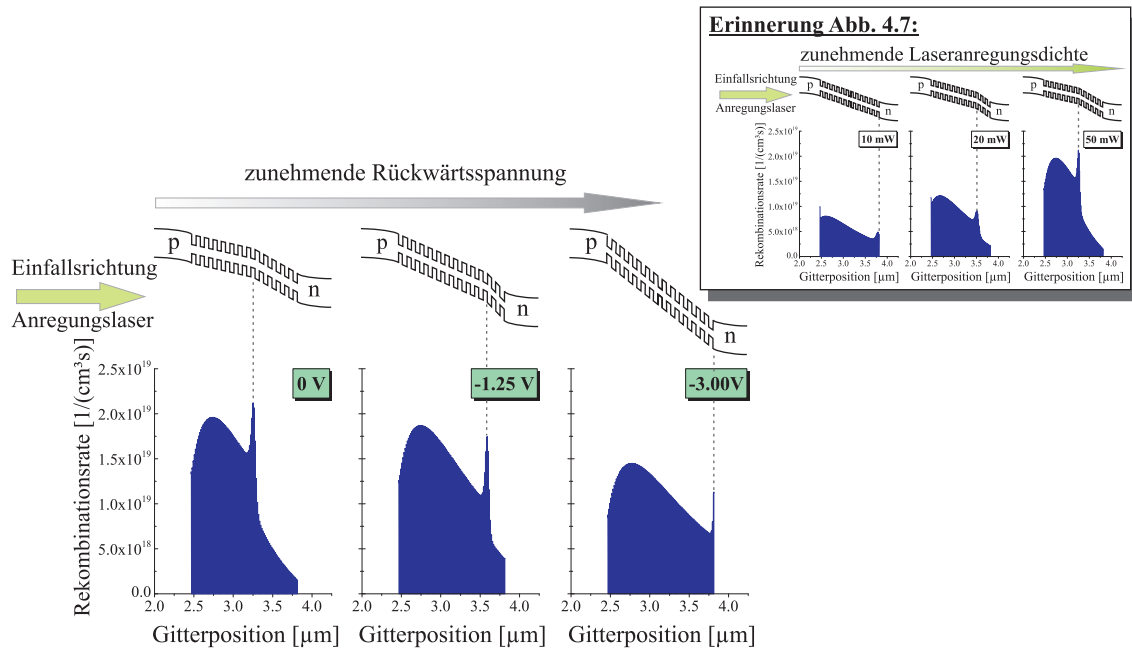
# Trennung der überlagerten Alterungsmechanismen

Um einerseits die Gültigkeit des im vorangegangenen Kapitel besprochenen Modells zur Erklärung des komplexen Zusammenspiels verschiedener Alterungsmechanismen in kurzwelligen InGaAlP LEDs zu überprüfen, und andererseits weitere Einblicke in die Degradation der LED-Strukturen zu erhalten, soll im Folgenden eine Möglichkeit besprochen werden, mit Hilfe derer es möglich ist, die sich überlagernden Alterungsmechanismen voneinander zu separieren. Die wesentlichen Ergebnisse hierzu wurden bereits in einer Publikation des vergangenen Jahres beschrieben [49]. Es handelt sich bei dieser Methode um Photoalterungsexperimente unter zusätzlich zur Laseranregung angelegter Spannung in Sperrrichtung der Diode.

### 5.1 Simulation - Photolumineszenz unter Rückwärtsspannung

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel besprochen wurde, werden als Ursache für die mit der Anregungslaserleistung variierende Aufspreizung des Photoalterungsverhaltens elektrischen Felddomänen in Übergittern angenommen. Diese reagieren sensitiv auf eine gleichzeitig zur Photolumineszenzanregung angelegte Spannung an der untersuchten Probe. Der Grund hierfür liegt darin, dass eine zusätzliche Spannung die internen elektrischen Felder innerhalb der Probe beeinflusst, und somit auch auf die Ausbildung der durch die Laseranregung optisch induzierten elektrischen Felddomänen wirkt. Um keinen zusätzlichen Einfluss durch in der Probe fließende Ströme zu erhalten, wird im Folgenden nur der Fall einer Spannung in Sperrrichtung der Diode betrachtet. Dabei wird der Einfluss dieser Rückwärtsspannung auf die Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone der LED untersucht.

Analog zu Abschnitt 4.4 wurde die Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate über die LED-Struktur unter PL-Anregung für variable Rückwärtsspannungen simuliert. Abbildung 5.1 zeigt die Resultate für eine konstante Anregungslaserleistung von 50 mW und drei



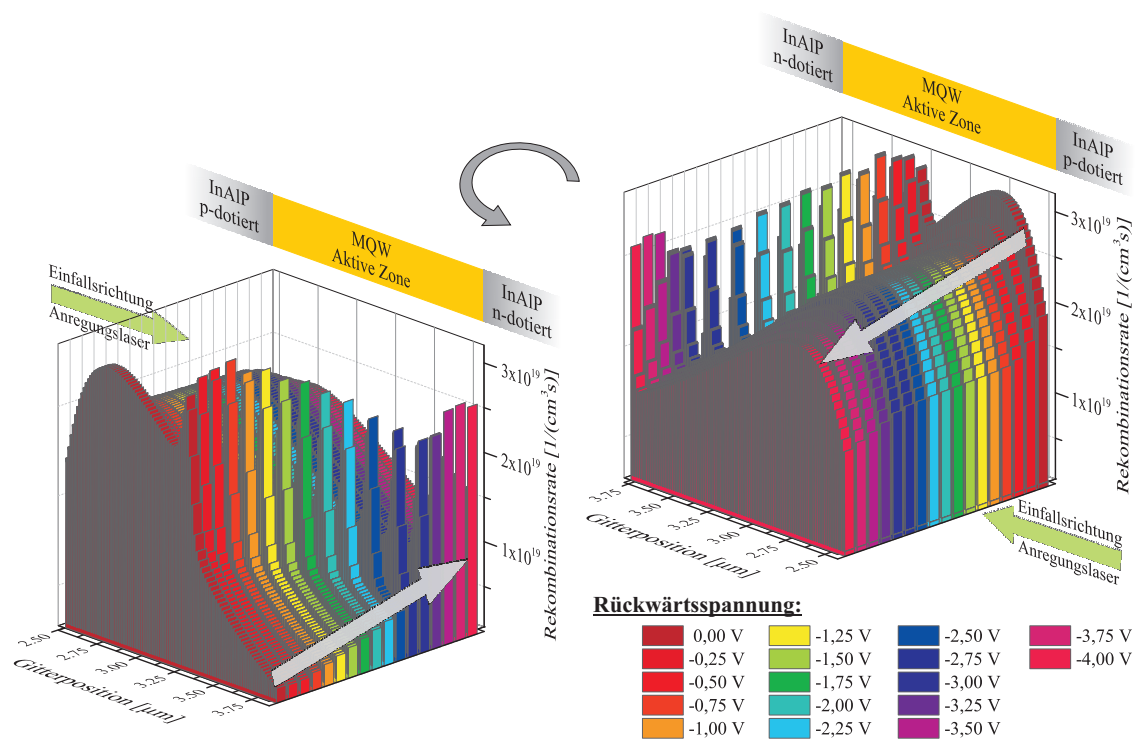
**Abbildung 5.1:** Simulierte Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone für verschiedene Gegenspannungen unter konstanter Laseranregungsleistung von 50 mW. Zum direkten Vergleich ist die im vorangegangenen Abschnitt besprochene Abhängigkeit der Rekombinationsratenverteilung von der Laseranregungsleistung unter konstanter Gegenspannung hinzugefügt.

verschiedenen Gegenspannungen von 0 V, -1,25 V und -3,00 V. Man erkennt, ähnlich zum Fall variabler Anregungslaserleistung (siehe Abschnitt 4.4), dass die Rekombinationsratenverteilung stark von der an der Diode anliegenden Rückwärtsspannung abhängt. Demnach hat eine zusätzliche variable Rückwärtsspannung, welche simultan zur PL-Anregung an der Diode anliegt, einen vergleichbaren Effekt auf die Rekombinationsratenverteilung, wie eine veränderliche Laseranregungsleistung. So verschiebt sich die Grenzfläche zwischen den Felddomänen für zunehmende Rückwärtsspannung weiter in Richtung n-dotierter Seite der Diode. Man erkennt also, dass das Anlegen einer Rückwärtsspannung zwar einen prinzipiell ähnlichen aber gerade entgegengesetzten Effekt auf die Rekombinationsratenverteilung hat, als die Erhöhung der Anregungslaserleistung. In letzterem Fall verschiebt sich mit zunehmender Anregungslaserleistungsdichte die Grenzfläche zwischen den Felddomänen weiter in Richtung p-dotierter Seite der Diode.

Zum besseren Vergleich beider Einflussfaktoren auf die strahlende Rekombinationsratenverteilung sind in Abbildung 5.1 als Inset die Simulationsergebnisse für variable Anregungslaserleistungen aus Abschnitt 4.4 zusätzlich eingefügt.

Abbildung 5.2 zeigt die Ergebnisse der Simulation für eine Serie von verschiedenen Gegenspannungen unter einer konstanten Anregungslaserleistung von 90 mW. Es wird deutlich, dass mit steigender Gegenspannung die Beiträge der n-seitigen Quantentöpfe zum ge-





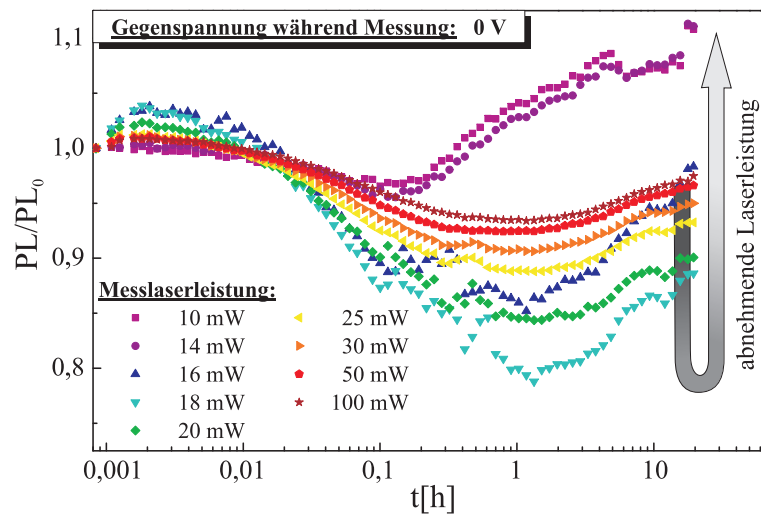
**Abbildung 5.2:** Simulation der strahlenden Rekombinationsverteilung für eine Serie unterschiedlicher Gegenspannungen unter konstanter Anregungslaserleistung von 90 mW und einer Anregungswellenlänge von 532 nm.

samen Photolumineszenzsignal zunehmen, wohingegen der Beitrag der p-seitigen Quantentöpfe abnimmt. Insgesamt ändert sich jedoch mit variierender Rückwärtsspannung die Gesamtrekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone weit weniger als im zuvor besprochenen Fall variabler Anregungslaserleistungsdichte. Somit bieten Photoalterungsexperimente unter zusätzlich an der Probe angelegter Rückwärtsspannung eine Möglichkeit die Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone zu variieren, ohne dabei die Gesamtladungsträgerkonzentration innerhalb der LED-Struktur zu beeinflussen.

Inwiefern sich eine simultan zur PL-Anregung angelegte Gegenspannung auf das tatsächlich gemessene Photoalterungsverhalten von LED-Strukturen auswirkt, wird im Folgenden experimentell untersucht.

## 5.2 Experiment - Photoalterung unter Rückwärtsspannung

Zur Analyse des Photoalterungsverhaltens unter einer zusätzlichen an der Probe angelegten Rückwärtsspannung, wird die ursprünglich kontaktlose Photoalterungstechnik um eine zusätzliche Kontaktierung ergänzt. Hierfür wird auf die Probenoberfläche ein Kontakt aus Indiumzinnoxid (ITO) flächig aufgesputtert. Wichtig hierbei ist, dass das Kontaktmaterial für die Wellenlänge des Anregungslasers transparent ist, da die PL-Anregung der



**Abbildung 5.3:** Zusammenspiel der verschiedenen Alterungsmechanismen in der untersuchten Probe unter Photoalterung *ohne* zusätzlich während der Messung angelegter Rückwärtsspannung für verschiedene Messlaserleistungen.

Struktur durch das Kontaktmaterial hindurch erfolgt. Als Rückseitenkontakt dient das n-dotierte GaAs-Substrat der Probe. Aufgrund der verwendeten hohen Anregungslaserleistungsdichten, kommt es trotz Anlegen einer Rückwärtsspannung nicht zur vollständigen Auslöschung der Photolumineszenz. Trotz Verlustes an Intensität bleibt das Photolumineszenzsignal auch unter simultan angelegter Rückwärtsspannung detektierbar.

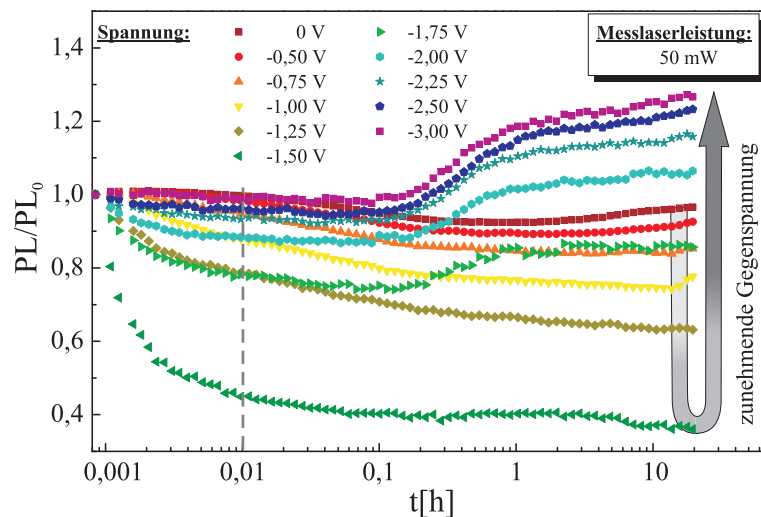
Ein Einfluss durch das zusätzliche Aufbringen einer Kontaktschicht auf die Probenoberfläche auf das Alterungsverhalten kann zunächst nicht von vornherein ausgeschlossen werden, da das Aufbringen einer zusätzlichen Schicht die Oberflächenzustände der Probe beeinflusst. Bisher wurde jedoch noch nicht untersucht, ob auch mögliche Veränderungen der Oberflächenzustände während der Degradation einen Einfluss auf das Alterungsverhalten haben. Ein Vergleich des Photoalterungsverhaltens der Probe vor und nach dem Aufspalten der ITO-Schicht zeigt, dass das Photoalterungsverhalten durch den ITO-Kontakt nicht beeinflusst wird. Diese Tatsache weist außerdem darauf hin, dass das mit Hilfe der Photoalterung induzierte und untersuchte Alterungsverhalten der LED-Strukturen nicht durch während der Alterung stattfindende Veränderungen der Oberflächenzustände der Probe zustande kommt, sondern in der Tat Defekt-Umkonfigurationsprozessen innerhalb der Probenstruktur zuzuschreiben ist.

Abbildung 5.3 zeigt das Alterungsverhalten der untersuchten Probe für eine Reihe verschiedener Messlaserleistungen. Die Probe wurde mit einer Stresslaserleistung von 400 mW und einer Anregungslaserwellenlänge von 532 nm gealtert. Man erkennt, dass die Ausprägung der einzelnen Alterungsmechanismen relativ zueinander stark abhängig von der Messlaserleistung ist. Während die negative Alterungskomponente für geringe Messlaserleistungen nicht detektierbar ist, sondern lediglich ein positiver Langzeitalterungsmechanismus das

gesamte beobachtbare Alterungsverhalten dominiert, tritt für zunehmende Messlaserleistungen die negative Alterungskomponente mehr und mehr in Erscheinung. Mit weiter zunehmender Messlaserleistung nimmt jedoch die relative Ausprägung dieses negativen Alterungsmechanismus erneut ab.

### 5.2.1 Messung unter Rückwärtsspannung

Zunächst wird der Einfluss einer Rückwärtsspannung, welche während der Messung des PL-Signals angelegt wird, auf das detektierte Alterungsverhalten untersucht. Während den Stressintervallen zwischen den einzelnen Messungen liegt keine Rückwärtsspannung an der Probe an. Die Probe wurde, ebenso wie die Referenzprobe in Abbildung 5.3, mit einer Wellenlänge von 532 nm analysiert und mit einer Stresslaserleistung von 400 mW belastet. Abbildung 5.4 zeigt das auf diese Weise gemessene Alterungsverhalten für verschiedene Messrückwärtsspannungen bei einer konstanten Messlaserleistung von 50 mW.



**Abbildung 5.4:** Änderung des Degradationsverhaltens in Abhängigkeit der angelegten Messrückwärtsspannung.

Für eine Messspannung  $U_{\text{Mess}} = 0 \text{ V}$  ist das bereits besprochene Zusammenspiel der drei bekannten Alterungsmechanismen (positive Anfangsalterung, negative Alterung und positive Langzeitalterung) erkennbar. Eine Erhöhung der während der Messung angelegten Rückwärtsspannung führt zunächst dazu, dass der negative Alterungsmechanismus zunehmend dominiert. Für eine Messspannung  $U_{\text{Mess}} = -1,50 \text{ V}$  erreicht der Einfluss der negativen Alterungskomponente sein Maximum und kein Beitrag der positiven Anfangs- oder Langzeitalterung zum gesamten Alterungsverhalten ist erkennbar.

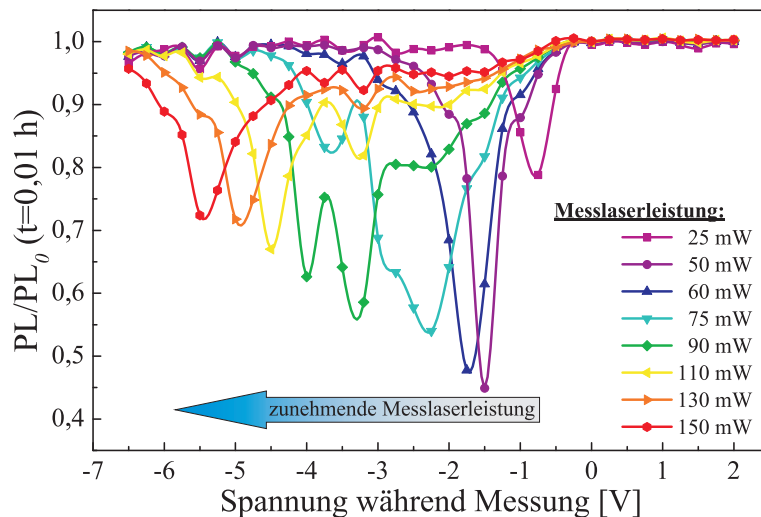
Eine weitere Erhöhung der Messrückwärtsspannung  $U_{\text{Mess}}$  führt dazu, dass die positive Langzeitalterungskomponente das gemessene PL-Signal stärker beeinflusst und dem negativen Alterungsmechanismus zunehmend entgegenwirkt. Gemäß dem mehrkomponentigen

Defektevolutionsmodell aus Kapitel 4 entspricht dies einer Zunahme des Gewichtungsparameters  $K_3$  für den positiven Langzeitalterungsmechanismus.

In Abschnitt 5.1 wurde mit Hilfe der Simulation gezeigt, dass die Anregungslaserintensität und die an der Probe angelegte Rückwärtsspannung entgegengesetzte Auswirkungen auf die innerhalb der Probe vorliegende Rekombinationsratenverteilung haben. Somit ist zu erwarten, dass im Experiment für höhere Messlaserleistungen  $P_{\text{Mess}}$  der Punkt des maximalen Beitrags der negativen Alterungskomponente bei dementsprechend höheren Messrückwärtsspannungen  $U_{\text{Mess}}$  liegt.

Diese Vermutung konnte experimentell bestätigt werden, indem das Degradationsverhalten sowohl für eine Reihe verschiedener Rückwärtsspannungen als auch für variable Messlaserleistungen aufgezeichnet wurde. In Abbildung 5.4 war exemplarisch der Fall für eine feste Messlaserleistung von 50 mW dargestellt.

Um nun die Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Gegenspannung für verschiedene Messlaserleistungen vergleichen zu können, wird als Messgröße die normierte PL-Intensität zum Zeitpunkt  $t = 0,01$  h gewählt (gestrichelte vertikale Linie in Abbildung 5.4). In Abbildung 5.5 ist  $PL/PL_0(t = 0,01 \text{ h})$  in Abhängigkeit von der angelegten Messrückwärtsspannung für verschiedene Messlaserleistungen aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass sich das maximal beobachtbare negative Alterungsverhalten mit zunehmender Messlaserleistung zu größeren Messrückwärtsspannungen verschiebt. Dies bestätigt experimentell die in Abschnitt 5.1 geforderte entgegengesetzte Wirkung von Laseranregungsdichte und Rückwärtsspannung auf die räumliche Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone der LED.

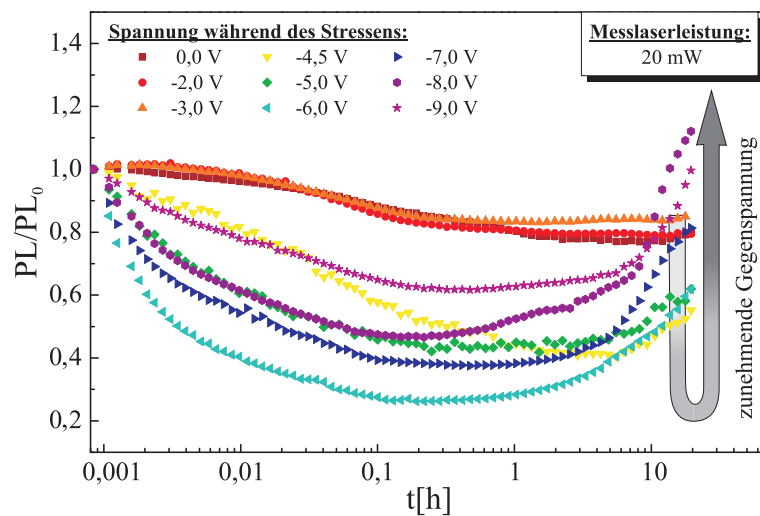


**Abbildung 5.5:** Normierte PL-Intensität  $PL/PL_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0,01$  h in Abhängigkeit von der Messrückwärtsspannung für verschiedene Messlaserleistungen. Die durchgezogenen Linien zwischen den Messpunkten dienen der besseren Übersicht.

### 5.2.2 Stressen unter Rückwärtsspannung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass es mit Hilfe von simultan zur Messlaseranregung angelegten Messrückwärtsspannung möglich ist, bestimmte Alterungsmechanismen bevorzugt zu detektieren. Im Folgenden soll darauf eingegangen, dass es umgekehrt auch möglich ist, durch ein simultanes Anlegen einer Rückwärtsspannung während des optischen Stressens der Probe, gewisse Alterungsmechanismen bevorzugt auszulösen.

Abbildung 5.6 zeigt das Alterungsverhalten der Probe für verschiedene Stressrückwärtsspannungen, jeweils bei einer Messrückwärtsspannung  $U_{\text{Mess}} = 0 \text{ V}$  und einer Messlaserleistung  $P_{\text{Mess}} = 20 \text{ mW}$ .



**Abbildung 5.6:** Änderung des Degradationsverhaltens in Abhängigkeit von der angelegten Stressrückwärtsspannung.

In Übereinstimmung mit den zuvor besprochenen Experimenten unter zusätzlicher Messrückwärtsspannung zeigt sich, dass eine Erhöhung der Stressrückwärtsspannung zu einer Verstärkung der negativen Alterungskomponente führt. Im Gegensatz zu Abschnitt 5.2.1, liegt die Ursache für dieses Verhalten bei diesem Experiment jedoch darin, dass durch eine Verschiebung der Rekombinationsratenverteilung während der Belastung der negative Alterungsmechanismus stärker ausgelöst wird als im Fall ohne zusätzlich angelegter Stressrückwärtsspannung.

Eine weitere Erhöhung der Stressrückwärtsspannung führt in Analogie zu den in Abschnitt 5.2.1 besprochenen Ergebnissen dazu, dass der positive Langzeitalterungsmechanismus verstärkt hervorgerufen wird und daher für hohe Stressrückwärtsspannungen dem negativen Alterungsmechanismus entgegenwirkt. Dies hat insgesamt zur Folge, dass die negative Alterungskomponente für hohe Stressrückwärtsspannungen weniger stark ausgeprägt erscheint. Des Weiteren ist hervorzuheben, dass der Einfluss einer Stressrückwärtsspannung auf das Alterungsverhalten erst bei wesentlich höheren Spannungen einsetzt, als dies bei

den in Abschnitt 5.2.1 besprochenen Experimenten unter Messrückwärtsspannungen der Fall ist. Diese Tatsache ist abermals in sehr guter Übereinstimmung zu den Erwartungen auf Grund der Simulationsergebnisse, da die Stresslaserintensität wesentlich höher ist als die für die Messung verwendeten Laserintensitäten.

### 5.3 Fazit

Die Experimente der Photoalterung unter zusätzlicher Rückwärtsspannung bestätigen die in Abschnitt 4.4 eingeführte Hypothese, dass die Ursache für die Abhängigkeit des beobachtbaren Alterungsverhaltens von der Stress- und Messlaserleistung in der Abhängigkeit Rekombinationsratenverteilungen von der Anregungslaserleistung liegt.

Dieses Modell vermag verschiedene Aspekte und Besonderheiten des Alterungsverhaltens von InGaAlP-LEDs zu erklären. Einerseits lässt sich damit begründen, warum das Gesamtalterungsverhalten bereits stark durch die vorliegenden Stressbedingungen beeinflusst wird, andererseits liefert es auch eine Begründung für die Abhängigkeit des detektierten Alterungsverhaltens von der Messlaserleistung. Insbesondere wird deutlich, dass bei der Interpretation und beim Vergleich von Alterungsdaten verschiedener Proben gewährleistet sein muss, dass sowohl die Alterungs- als auch die Messbedingungen, mit welchen die Daten erzeugt wurden, mitberücksichtigt werden müssen, da ansonsten ein Vergleich von weiteren probenspezifischen Einflüssen auf das Alterungsverhalten nicht möglich ist.

Ferner zeigt sich, dass es sich bei der Methode der Photoalterung unter Rückwärtsspannung um ein sensibles Verfahren handelt, welches erlaubt, weitere Einblicke in das Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen und deren Lokalisation innerhalb der untersuchten Probe zu erhalten. Die durchgeführten Experimente deuten darauf hin, dass die Ursache für die positive Langzeitalterung mit den n-seitigen Quantenwells verknüpft zu sein scheint, da sie für Messbedingungen, für die gemäß den Simulationen ein signifikanter Beitrag der n-seitigen Quantentöpfe zum gesamten Photolumineszenzsignal besteht, am deutlichsten ausgeprägt ist. Die Ursache für den negativen Alterungsmechanismus scheint sich weiter in Richtung der Mitte der aktiven Zone zu erstrecken, da dieser Mechanismus für Bedingungen, bei welchen der Beitrag der n-seitigen Quantentöpfe abnimmt, dominant wird. Über den lokalen Ursprung der positiven Anfangsalterung lassen sich aufgrund der Photoalterungsexperimente unter Rückwärtsspannung keine eindeutigen Aussagen treffen. Jedoch wird im Allgemeinen vermutet, dass die positive Anfangsalterung mit dem Aufbrechen von Wasserstoffverbindungen innerhalb der LED-Struktur in Verbindung steht.

Da Wasserstoffverunreinigungen des Halbleiters oft zur Erklärung und Begründung verschiedenster Alterungsmechanismen herangezogen werden, soll im folgenden Kapitel der Einfluss von Wasserstoff auf das Alterungsverhalten von InGaAlP-LED-Strukturen genauer untersucht werden.

## Kapitel 6

# Einfluss von Wasserstoff auf das Alterungsverhalten von InGaAlP-LEDs

Wasserstoff ist eines der am häufigsten vorkommenden und das kleinste aller Elemente. Aufgrund seines hohen Eindring- und Diffusionsvermögens in praktisch allen Materialien sind beabsichtigte und unbeabsichtigte Verunreinigungen von Festkörpern mit Wasserstoff quasi unvermeidbar. Im Festkörper lagert sich Wasserstoff bevorzugt an alle Arten von Defekten an, also in Kristallregionen mit erhöhter Verspannung, deren Ursache sowohl Punktdefekte als auch Versetzungen sein können [50]. Durch die Anlagerung von Wasserstoff an die vorliegenden Defekte werden deren elektronische Eigenschaften beeinflusst [17], was sich insgesamt auch auf die makroskopischen Eigenschaften des gesamten Wirtsmaterials auswirkt. Daher ist auch der Einbau von Wasserstoff in sämtliche Halbleiterverbindungen und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Eigenschaften des jeweiligen Halbleiters ein intensiv untersuchtes und diskutiertes Phänomen. Insbesondere zur Erklärung von Alterungsvorgängen in Halbleiterbauteilen werden Wasserstoffverunreinigungen häufig als Begründung herangezogen. Da der Nachweis von Wasserstoff, bzw. sein Einfluss auf die Eigenschaften des umgebenden Wirtskristalls jedoch schwierig ist, fehlt bisher ein direkter Nachweis, dass Wasserstoff für die Alterung von InGaAlP Leuchtdioden verantwortlich ist.

Nachdem im vorangegangenen Kapitel das grundsätzliche Zusammenspiel verschiedener Alterungsmechanismen in kurzwelligen InGaAlP LED-Strukturen besprochen wurde und darüber hinaus eine Methode vorgestellt wurde, mit deren Hilfe eine Trennung verschiedener sich überlagernder Alterungsmechanismen möglich ist, soll im nun folgenden Abschnitt erläutert werden, welche Rolle im Halbleiter vorkommender Wasserstoff im Hinblick auf die LED-Eigenschaften und deren Alterungsverhalten spielt. Dabei wird zunächst auf die allgemeinen Auswirkungen eines Wasserstoffeintrags auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von Halbleiterstrukturen eingegangen. Im Anschluss daran wird das Alterungsverhalten von mit Wasserstoff angereicherten Proben mit Hilfe der Photoalterungstechnik unter Rückwärtsspannung analysiert. Ferner wird darauf eingegangen, inwiefern sich der Eintrag von Wasserstoff auch im elektrischen Betrieb der LED bemerkbar macht.

Abschließend wird gezeigt, dass auch das Aussetzen der Probe in andere Gasatmosphären als Wasserstoff das Alterungsverhalten signifikant beeinflussen kann.

## 6.1 Allgemeines zu Wasserstoff in Halbleitern

Während des Herstellungsprozesses durchläuft eine Leuchtdiode zahlreiche wasserstoffhaltige Prozessschritte, so dass ein Einbau von Wasserstoff in verschiedenster Form in den Halbleiterkristall möglich, wahrscheinlich und letzten Endes sogar unvermeidbar ist. Dies beginnt bereits beim epitaktischen Wachstum der Strukturen mittels MOVPE, bei der die Ausgangsstoffe in hydrierter Form ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3, \dots$ ) in Gasphase in den Reaktor geleitet werden, wo sie unter hohen Temperaturen zerlegt werden und sich daraufhin zum Halbleiterkristall zusammenlagern. Somit findet das gesamte epitaktische Wachstum der Halbleiterkristallstruktur bereits in wasserstoffhaltiger Atmosphäre statt. SIMS (engl.: secondary ion mass spectroscopy)-Untersuchungen zeigen, dass die Konzentration von Wasserstoff, welcher nach der Epitaxie in den hier untersuchten Kristallstrukturen vorhanden ist, etwa im Bereich zwischen  $10^{17}$  und  $10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$  liegt, was jedoch bereits nahe an der Detektionsgrenze für SIMS-Untersuchungen zum Wasserstoffgehalt in Halbleiterstrukturen liegt.

Neben dem bereits während des epitaktischen Wachstums in den Kristall eingebrachten Wasserstoff existieren im Verlauf der Chipherstellung verschiedene weitere Prozesse unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre, bei denen ein zusätzliches Einbringen von Wasserstoff in den Halbleiterkristall als unvermeidbarer Nebeneffekt auftreten kann, wie z. B. das Aufbringen verschiedener Passivierungs- und Kontaktschichten mittels PECVD-Verfahren.

Aus zahlreichen Studien ist bekannt, dass der im Halbleiterkristall vorhandene Wasserstoff verschiedene Bindungsformen mit Gitteratomen und Störstellen eingehen kann und somit die elektrischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters auf vielfältige Art und Weise sowohl im positiven als auch im negativen Sinne beeinflussen kann [16–19]. Der bekannteste Effekt ist die Fähigkeit von Wasserstoff, Dotieratome elektrisch zu passivieren, was die Leitfähigkeit des Halbleiters reduziert [16, 51–56] und bei der Herstellung effizienter Halbleiterbauelemente mit geringem Widerstand meist einen unerwünschten Effekt darstellt. Insbesondere in GaN verhinderten Wasserstoffpassivierungseffekte lange Zeit eine effiziente p-Dotierung dieses Materials und somit die Realisierung auf GaN basierender Leuchtdioden. Erst die Einführung eines zusätzlichen Annealings nach dem epitaktischen Wachstum führt zur Aktivierung der zuvor passivierten Akzeptoren und somit zu einer p-Dotierung des Materials [57, 58]. Aufgrund der technologischen Relevanz wurden die genauen Bindungskonfigurationen, die Wasserstoff bei der Passivierung von Mg in GaN einnimmt, sowohl theoretisch als auch experimentell ausgiebig untersucht [59].

Jedoch hat der Einbau von Wasserstoff in einen Halbleiterkristall nicht zwangsläufig negative Auswirkungen auf dessen Eigenschaften. Dieses ambivalente Verhalten von Was-



serstoff im Hinblick auf seinen Einfluss auf die Eigenschaften von Halbleitern zeigt sich beispielsweise dadurch, dass eine Anlagerung von Wasserstoff an sogenannte „dangling bonds“<sup>1</sup> in amorphem Silizium [50] zu einer Verbesserung der elektrischen Eigenschaften des aus Silizium gefertigten elektronischen Bauteils führt. Des Weiteren können mit Hilfe von Wasserstoff tiefe Störstellen, wie die bekannten DX-Zentren in AlGaAs, welche die Ladungsträgerlebenszeit negativ beeinflussen, passiviert werden [60–62]. Auch Versetzungen und Grenzflächen in Halbleitern können durch Wasserstoff effizient passiviert werden, was zu einer Reduktion im Leakagestrom und im Rückwärtsstrom in Halbleiterbauteilen, also zu einer Verbesserung ihrer elektrischen Eigenschaften, führt [63–65]. Insbesondere ist hierbei anzumerken, dass die Bindungsenergien von Wasserstoff-Dotanden-Komplexen und Wasserstoff, welcher an Versetzungen gebunden ist, in der Regel unterschiedlich sind. So ist es in bestimmten Fällen möglich, durch Passivierung des Bauteils mit Wasserstoff und anschließendem Annealing bei geeigneter Temperatur eine Reaktivierung der Dotanden bei gleichzeitigem Erhalt der Passivierung von Versetzungen zu erreichen [63].

Es ist bereits anhand obiger Beispiele erkennbar, dass Wasserstoff einen Halbleiter auf vielfältige Art und Weise beeinflussen kann. Insbesondere in seiner Rolle als Dotand zeigt Wasserstoff ein amphoter<sup>2</sup> Verhalten in den meisten Halbleitern [66]. Je nach dem, ob der Wasserstoff als  $H^+$ ,  $H^-$ ,  $H^0$  oder  $H_2$  im Kristall vorliegt, auf welche Gitterposition er sich einbaut und welches Material betrachtet wird, kann Wasserstoff entweder die Rolle eines Akzeptors oder Donators annehmen. Man kann sich leicht vorstellen, wie viele verschiedene Konfigurationen bei der Vielzahl an möglichen Halbleiterverbindungen möglich sind. So existieren für Si, Ge, GaAs und GaN viele Untersuchungen und Berechnungen, welche Bindungskonfigurationen energetisch am günstigsten und bei Raumtemperatur stabil sind [50, 50, 66–69]. Über das genaue Verhalten von Wasserstoff im quaternären InGaAlP-Materialsystem ist jedoch nur wenig bekannt.

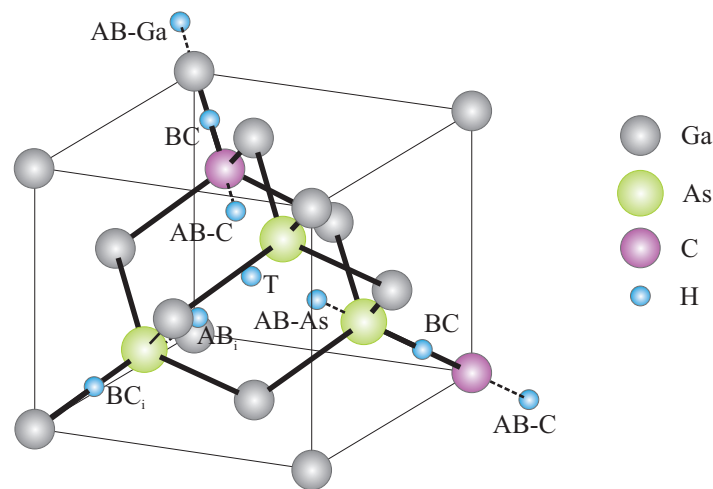
Abbildung 6.1 zeigt am Beispiel des einfachen binären Halbleiters GaAs einige verschiedene Positionen, die für Wasserstoff innerhalb des Gitters möglich sind. Zur prinzipiellen Erläuterung ist in dieser Skizze Kohlenstoff amphoter eingezeichnet, obwohl unter realen Bedingungen Kohlenstoff in GaAs stets als Akzeptor, d.h. an Stelle eines As-Atoms eingebaut wird.

Welche Position innerhalb des Kristalls stabil ist, hängt einerseits vom Wirtskristall, andererseits vom Ladungszustand des Wasserstoffs ab. Während für Diamant und Si die BC-Position bevorzugt ist, ist in Ge die T-Position stabiler [70]. Liegt Wasserstoff positiv geladen als  $H^+$  oder neutral als  $H^0$  vor, so ist die BC-Position sowohl in Si als auch in GaAs am stabilsten, wohingegen sich für den negativen Ladungszustand  $H^-$  die AB-Position in

---

<sup>1</sup>Als „dangling bonds“ (aus dem Englischen: „herumhängende Verbindung“) werden unabgesättigte Valenzen eines in einem Kristall fest eingebauten Atoms bezeichnet.

<sup>2</sup>Als amphotere (aus dem Altgriechischen: „auf beiderlei Art“) Dotanden werden Stoffe bezeichnet, die in einem Halbleiter sowohl als Akzeptor als auch als Donator fungieren können. Die Rolle, die tatsächlich eingenommen wird hängt von der Art und Weise des Einbaus in den Wirtskristall ab.



**Abbildung 6.1:** Skizze von mit C dotiertem GaAs, wobei C einmal als Donator ( $C_{Ga}$ ) und einmal als Akzeptor ( $C_{As}$ ) eingebaut ist. Des Weiteren sind mögliche Zwischengitterplätze für zusätzlich eingebauten Wasserstoff eingezeichnet. BC bezeichnet die „bond centered“-Position. AB-C, AB-As, AB-Ga sind die anti-bonding Positionen an einem C-, As- bzw. Ga-Atom. Außerdem ist eine tetraedrische Position T und die Positionen  $BC_i$  und  $AB_i$ , welche auch in intrinsischem GaAs zu finden sind, eingezeichnet (nach [67]).

GaAs als die stabilste herausstellt [71]. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass Wasserstoff in molekularer Form als  $H_2$  im Halbleiter vorliegt. In diesem Fall zeigen theoretische Berechnungen, dass die tetraedrische Position die bevorzugte ist [72]. In binären Halbleitern wie GaAs existieren zwei inäquivalente tetraedrische Zwischengitterpositionen und es zeigt sich, dass in diesem Fall für  $H_2$  die Position  $T_{Ga}$  am stabilsten ist [71].

Ob Wasserstoff ein Donator- oder ein Akzeptorniveau im Kristall induziert, hängt also mit seiner Konfiguration, mit der er im Kristall gebunden vorliegt, zusammen. So bewirkt ein Wasserstoffatom in GaAs, das sich auf der BC-Position befindet, ein Donatorlevel, wohingegen es als Akzeptor dient, wenn es sich in der stabilen AB-Konfiguration befindet [67, 69].

Man erkennt bereits, dass Wasserstoff, obwohl es das einfachste aller Elemente ist, verschiedenste Auswirkungen auf einen Halbleiter haben kann, wenn er in ihn eingebracht wird. Daher sind trotz einer Vielzahl an vorangehender Arbeiten Vergleiche und allgemeine Aussagen nur schwer möglich. Eine pauschale Aussage, inwiefern sich der Einbau von Wasserstoff positiv oder negativ auf die gewünschten elektronischen oder optischen Eigenschaften eines Halbleiterbauelements auswirkt, kann daher nicht getroffen werden.

## 6.2 Einfluss von Wasserstoffplasma auf InGaAlP-Strukturen

In der Vergangenheit wurde Wasserstoff und eine mögliche Umkonfiguration seiner Verbindungen im Halbleiterkristall oder eine Diffusion von Wasserstoff durch die Struktur

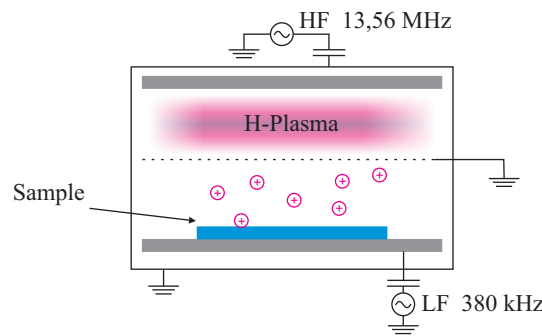
während des elektrischen Betriebes von Leuchtdioden häufig als Ursache für das komplexe Alterungsverhalten, das auf InGaAlP basierte LEDs aufweisen und das in den vorangegangenen Kapiteln untersucht wurde, herangezogen und diskutiert. Dabei konnte jedoch ein direkter Zusammenhang zwischen einzelnen Alterungsmechanismen und dem im Bauteil enthaltenen Wasserstoff nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Eine genaue Untersuchung, inwiefern der in den hier betrachteten LED-Strukturen vorhandene Wasserstoff für die verschiedenen Alterungsmechanismen verantwortlich ist, gestaltet sich als schwierig. Einerseits ist die unter normalen Herstellungsbedingungen in der Struktur vorhandene Wasserstoffkonzentration gering und liegt somit an der Auflösungsgrenze verschiedener Nachweismethoden, so dass im Laufe der Alterung stattfindende Veränderungen im Wasserstoffgehalt der Probe nur schwer detektiert werden können. Andererseits ist eine Referenzprobe, welche gänzlich frei von Wasserstoff ist, nicht realisierbar, so dass bestimmte Alterungsvorgänge eindeutig dem Vorhandensein von Wasserstoff in der Probe zugeordnet werden könnten. Um den Einfluss von Wasserstoff auf InGaAlP-LEDs zu untersuchen, wurden daher Teststrukturen gezielt mit Wasserstoff angereichert und die Auswirkungen dieser Wasserstoffanreicherung auf die elektrischen und optischen Eigenschaften sowie auf das Alterungsverhalten untersucht.

### 6.2.1 Verfahren zum Einbringen von Wasserstoff in Halbleiter

Zum Einbringen von Wasserstoff in eine Halbleiterstruktur existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten: Ionenimplantation und Wasserstoffplasmaeindiffusion. Bei der Wasserstoffionenimplantation (Protonenimplantation) wird die Probe mit hochenergetischen Wasserstoffionen beschossen, wodurch diese in den Halbleiterkristall eindringen. Die Eindringtiefe der Protonen kann über ihre Beschleunigungsenergie eingestellt werden. Mit Hilfe dieser Technik lassen sich homogene und gut reproduzierbare Implantationsprofile erzeugen. Der Nachteil bei diesem Verfahren besteht jedoch darin, dass durch den Beschuss mit hochenergetischen Ionen Kristallschäden erzeugt werden. Die so entstandenen Gitterdefekte können ebenso zu Veränderungen der elektrischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters führen, wie die implantierten Wasserstoffionen selbst, obwohl diese Kristalldefekte nicht direkt auf die Eigenschaften des Wasserstoffs zurückzuführen sind, sondern im Grunde auch durch den Beschuss der Probe mit anderen Ionen erzeugt werden hätten können [16]. Ältere Untersuchungen an auf diese Weise mit Wasserstoff angereicherten LEDs von OSRAM Opto Semiconductors zeigten bereits, dass die mit dieser Methode erzeugten Kristalldefekte die Leuchtdiode massiv schädigen und deren Effizienz enorm verschlechtern.

Aus diesen Gründen wurde im Zuge dieser Arbeit versucht, den Wasserstoff mit Hilfe eines Wasserstoffplasmas in die Probe einzubringen, was mehr einem Eindiffusionsprozess als einem Ionenbeschuss entspricht. Dabei wird angenommen, dass durch den Eindiffusionsprozess die zu untersuchende Kristallstruktur materialschonender mit Wasserstoff



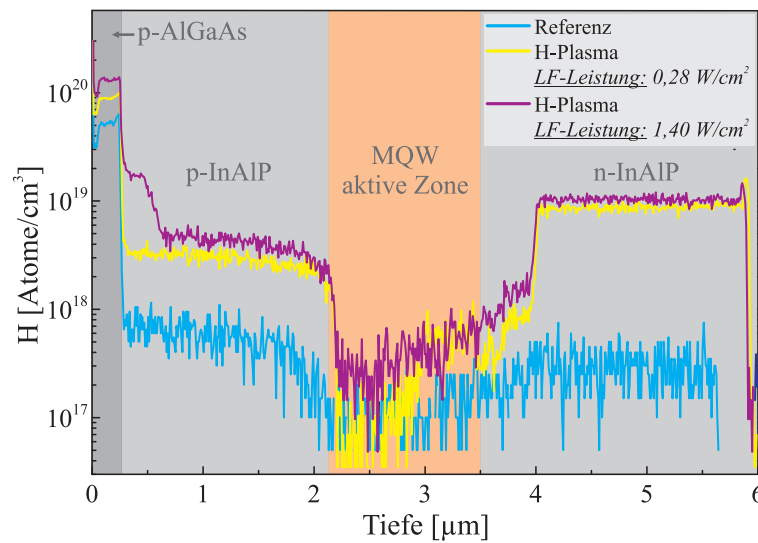
**Abbildung 6.2:** Skizze zum Wasserstoffplasmaprozess zur Wasserstoffeindiffusion in die LED-Schicht.

angereichert wird und weniger zusätzliche Kristallfehler hervorgerufen werden, als dies für die Methode der Ionenimplantation der Fall ist. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt. Das Plasma wird hierbei durch ein elektrisches Hochfrequenzfeld (HF), welches zwischen zwei Elektroden angelegt wird, oberhalb der zu implantierenden Probe gezündet. Der Eindiffusionsprozess und die Eindringtiefe des Wasserstoffs in die Probe kann in einem gewissen Rahmen mittels eines weiteren elektrischen Wechselfeldes bei niedrigerer Frequenz (LF), welches zwischen dem Plasma und der mit Wasserstoff anzureichernden Probe angelegt wird, beeinflusst werden [73]. Insbesondere liegen die Temperaturen bei dieser Art der Waferbehandlung deutlich unter den Temperaturen, welche beim epitaktischen Wachstum der Struktur vorliegen, so dass eine Umkonfiguration der Gitteratome und somit ein Induzieren zusätzlicher Kristallfehler vermieden wird.

Zwar kommt es auch bei diesem Verfahren zu einer unvermeidbaren Schädigung des Kristalls durch Plasmaätzprozesse, jedoch sind diese Vorgänge im Wesentlichen auf die Oberfläche und oberflächennahe Schichten beschränkt. Man schätzt, dass die Tiefenschädigung des Halbleiters nach einem solchen Plasmaprozess nur etwa 100 nm beträgt [16]. Da sich die aktive Zone der LED etwa 2  $\mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche des Wafers befindet, kann davon ausgegangen werden, dass zusätzlich durch den Wasserstoffplasmaprozess erzeugte oberflächennahe Kristallschäden keine großen Auswirkungen auf die in der aktiven Zone stattfindenden Ladungsträgerrekombinationsprozesse haben.

### 6.2.2 Unmittelbare Folgen der Wasserstoffanreicherung

Um den Einfluss eines zusätzlich in die Probe eingebrachten Wasserstoffs auf das Alterungsverhalten von InGaAlP-LEDs zu untersuchen, wurden Wafer, welche aus demselben Epitaxieprozess stammen wie die in den Abschnitten 4 und 5 untersuchten Proben, mit der oben beschriebenen Methode mit Wasserstoff angereichert. Durch die Auswahl der Wafer aus demselben Epitaxielauf wird sichergestellt, dass sich die wasserstoffarme Referenzprobe und die wasserstoffangereicherten Proben epitaktisch nicht unterscheiden. Es



**Abbildung 6.3:** SIMS-Wasserstoffprofile der wasserstoffimplantierten LED-Strukturen und der dazugehörigen Referenzprobe ohne zusätzlich eingebrachten Wasserstoff (SIMS-Messungen durchgeführt von RTG Mikroanalyse GmbH, Berlin).

wurden bei der Wasserstoffanreicherung zwei verschiedene Leistungsdichten,  $0,28 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  und  $1,40 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , für das LF-Wechselfeld verwendet, um zu überprüfen, ob sich tatsächlich ein Unterschied in der Eindringtiefe des Wasserstoffs von der Leistungsdichte des LF-Feldes zeigt. In Abbildung 6.3 sind die Ergebnisse einer H-SIMS-Analyse an der wasserstoffarmen Referenzprobe und den beiden wasserstoffangereicherten Proben dargestellt. Die SIMS-Untersuchungen wurden extern bei RTG Mikroanalyse GmbH in Berlin durchgeführt.

Man erkennt bei beiden wasserstoffangereicherten Proben einen deutlich erhöhten Wasserstoffgehalt um teilweise mehr als eine Größenordnung über alle Schichten hinweg. Ein Unterschied in der Eindringtiefe des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der zur Anreicherung verwendeten Leistungsdichte des LF-Feldes ist nicht zu sehen, da der eingebrachte Wasserstoff sämtliche Schichten gleichmäßig durchsetzt. Allerdings ist der Wasserstoffgehalt für die mit höherer Leistungsdichte angereicherten Probe um etwa einen Faktor 2 in den jeweiligen Schichten höher als der Wasserstoffgehalt der mit geringerer Leistungsdichte behandelten Probe. Zusätzlich ist für die Struktur, welche mit der höheren Leistungsdichte des LF-Feldes von  $1,40 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  behandelt wurde, an der Grenzfläche zwischen der AlGaAs-Deckschicht und der p-dotierten InAlP-Confinementschicht ein auffallend hoher Wasserstoffeinbau erkennbar, was möglicherweise auf eine oberflächennahe Schädigung des Kristalls durch das Wasserstoffplasma aufgrund der hohen Leistungsdichte des LF-Feldes hindeutet. Für die mit geringer LF-Intensität behandelte Probe ist diese ungewöhnliche Wasserstoffanreicherung nicht erkennbar.

Auffallend bei beiden wasserstoffangereicherten Proben ist, dass das Wasserstoffprofil exakt dem Dotierprofil der Struktur folgt. Dies lässt auf den ersten Blick vermuten, dass durch den Eintrag von Wasserstoff in die Probe tatsächlich Passivierungseffekte der Dotan-

den erzielt wurden, was mit dem in der Literatur am meisten besprochenen Effekt der Dotandenpassivierung durch Wasserstoff in Halbleitern übereinstimmen würde [16,17,51–54]. Des Weiteren ist auffällig, dass der Wasserstoffgehalt nach dem Aussetzen der Probe auch im nominell undotierten Bereich der aktiven Zone der LED-Struktur erhöht ist. Betrachtet man diesen im undotierten Bereich der Struktur erhöhten Wasserstoffgehalt genauer, so fällt auf, dass dieser etwa exponentiell in Richtung der n-dotierten Seite der Diode ansteigt. Dieser Verlauf im Wasserstoffprofil korreliert mit einer Hintergrunddotierung der aktiven Zone mit Tellur, welches zur Dotierung der n-Seite verwendet wird und dazu neigt, selbst nach Abschalten der Tellurquelle während des weiteren epitaktischen Wachstums der Struktur „aufzuschwimmen“ und sich in die nachfolgenden Schichten einzubauen. Betrachtet man den absoluten Wasserstoffgehalt im p- und n-Confinement, so erkennt man, dass der Wasserstoffgehalt im n-dotierten Bereich etwa um das dreifache höher ist, als im p-dotierten Bereich. Dies stünde im Widerspruch dazu, dass die Passivierung von Akzeptoren durch Wasserstoff in der Regel wesentlich effizienter geschieht als die Passivierung von Donatoren [16]. Bezieht man jedoch die jeweilige absolute Dotierstoffkonzentration für die p- und n-Seite mit ein und bildet das Verhältnis  $\frac{\text{Anzahl Dotanden}}{\text{Anzahl Wasserstoffatome}}$ , so erkennt man, dass in Übereinstimmung mit der Literatur, der Einbau von Wasserstoff auf der p-dotierten Seite der Struktur effizienter geschieht als auf der n-dotierten Seite, wie in Tabelle 6.1 aufgelistet.

LF-Leistungsdichte	Mg/H <sub>Mg</sub>	Te/H <sub>Te</sub>
0,28 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$	0,26	3,2
1,40 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$	0,18	2,7

**Tabelle 6.1:** Verhältnisse der Akzeptor- bzw. Donatorkonzentration zur Wasserstoffkonzentration im jeweiligen Gebiet für die beiden zur Implantation genutzten Leistungsdichten des LF-Feldes.

So wird aus Tabelle 6.1 ersichtlich, dass die mit Mg dotierte p-Seite der Diode 4-5 mal so viele Wasserstoffatome enthält wie Dotieratome, wodurch rein aus diesem Verhältnis eine vollständige Passivierung der Akzeptoren durch Wasserstoff theoretisch denkbar wäre. Hingegen zeigt sich für die n-dotierte Seite der Diode, dass im Verhältnis etwa 3 mal so viele Dotieratome wie Wasserstoffatome vorliegen, so dass allein aus diesem Grund maximal eine Teilpassivierung der Donatoren möglich ist.

Mit Hilfe einer SIMS-Analyse ist zwar eine sehr gute und insbesondere tiefenaufgelöste Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in der untersuchten Probenstruktur möglich, allerdings liefert diese Methode keinerlei Aufschlüsse darüber, in welchen Bindungszuständen der eingebrachte Wasserstoff im Kristall vorliegt.

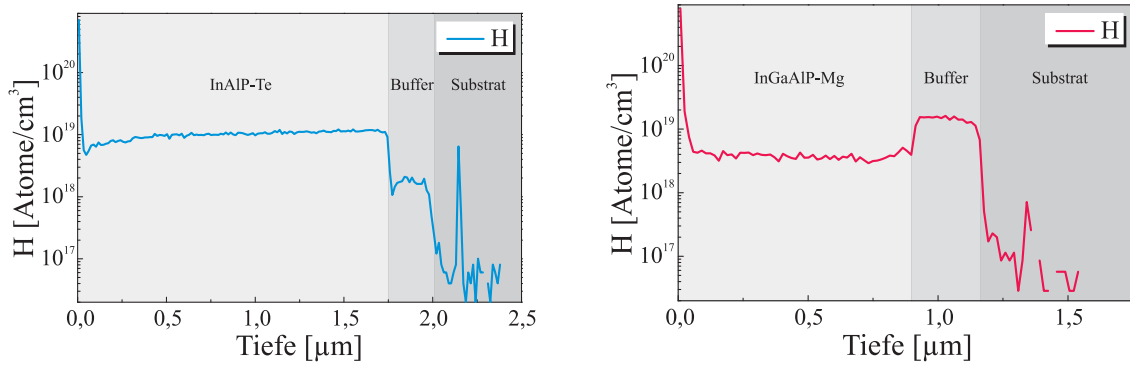
Ein sensitives Verfahren um Aufschlüsse über die Bindungszustände von Wasserstoff in Halbleitern zu erhalten stellt die LVM-Spektroskopie dar (LVM: local vibrational mode). Wird die Translationssymmetrie eines perfekten Kristallgitters durch das Einbringen einer

Störstelle gebrochen, so können neben den Phononen eines perfekten Kristallgitters zusätzliche Vibrationsmoden auftreten. Für den Fall, dass die Masse der eingebrachten Störstelle geringer ist, als die eines Gitteratoms des Wirtskristalls, liegt die Frequenz der zu dieser Störstelle gehörenden Vibrationsmode überhalb dem Frequenzbereich für Phononen. Die typischen Frequenzen solcher lokalen Vibrationsmoden liegen im mittleren Infrarotbereich und speziell Wasserstoffverbindungen zeichnen sich durch scharfe Absorptionspeaks im Infrarotspektrum von wasserstoffhaltenden Proben aus. Die Frequenzen der lokalen Vibrationsmoden werden insbesondere durch die die Störstelle umgebenden Atome beeinflusst, weshalb sich mit Hilfe der LVM-Spektroskopie Informationen gewinnen lassen, in welcher Konfiguration die jeweiligen Störstellen vorliegen [74, 75]. Zur Messung von lokalen Vibrationsmoden wird die FTIR-Spektroskopie verwendet, welche sich durch hohe spektrale Auflösung sowie gutes Signal-Rausch-Verhältnis auszeichnet und darüber hinaus einen breiten Spektralbereich abdeckt. Für eine detailliertere Beschreibung dieser Technik sei auf [74, 75] verwiesen.

Eine Analyse einer kompletten LED-Struktur mit Hilfe der LVM-Spektroskopie ist jedoch nicht möglich, da das Schichtsystem einerseits zu komplex ist, andererseits die einzelnen Schichten zu dünn für eine Untersuchung mit Hilfe dieser Methode sind. Aus diesem Grund wurden n- und p-dotierte Teststrukturen, welche auf semiisolierendem Substrat gewachsen wurden, mit Wasserstoff implantiert. Die Verwendung von semiisolierenden Substraten für Proben, welche mit Hilfe von LVM-Spektroskopie untersucht werden sollen, ist essentiell notwendig, da dotierte Substrate aufgrund der Absorption von freien Ladungsträgern infrarotintransparent sind und somit für fourierspektroskopische Untersuchungen nicht geeignet sind.

Abbildung 6.4 zeigt die SIMS-Wasserstoffprofile der beiden H-implantierten Teststrukturen. Die nach der H-Implantation vorliegenden Wasserstoffkonzentrationen entsprechen den Ergebnissen der H-Implantation wie sie für die komplette LED-Struktur in Abbildung 6.3 gezeigt wurden. So liegt der Wasserstoffgehalt für die mit Te n-dotierten InAlP-Teststruktur bei etwa  $1 \times 10^{19} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$  wohingegen die Wasserstoffkonzentration in der mit Mg p-dotierten InGaAlP-Teststruktur nur etwa  $4 \times 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$  beträgt. Insbesondere sind die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen in beiden Fällen jedoch um mindestens eine Größenordnung höher als der typische Wasserstoffgehalt nach dem epitaktischen Wachstum der Probe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Wasserstoffanreicherung mit Hilfe des H-Plasmas in die Probe sehr effizient geschieht.

LVM-spektroskopische Untersuchungen, welche an der Hochschule München durch Herrn Prof. Dr. Hans Christian Alt an den oben beschriebenen Teststrukturen durchgeführt wurden, zeigen jedoch trotz der in den Proben vorhandenen hohen Wasserstoffkonzentration keine Absorptionslinien im Infraroten, die mit Wasserstoff in Verbindung gebracht werden könnten. Da das Verfahren für die vorliegenden Wasserstoffkonzentrationen ausreichend sensitiv ist und die gemessene Signalintensität der Probe gut ist, lassen diese Messun-



(a) Wasserstoffprofil der n-dotierten InAlP-Teststruktur nach Wasserstoffanreicherung.

(b) Wasserstoffprofil der p-dotierten InGaAlP-Teststruktur nach Wasserstoffanreicherung.

**Abbildung 6.4:** SIMS-Wasserstoffprofile der nach der Epitaxie mit Wasserstoff angereicherten Teststrukturen (SIMS-Messungen durchgeführt von RTG Mikroanalyse GmbH, Berlin).

gen vermuten, dass der mit Hilfe des Wasserstoffplasmas nach der Epitaxie eingebrachte Wasserstoff nicht atomar an Dotierstoffen gebunden vorliegt, sondern sich möglicherweise in molekularer Form auf Zwischengitterplätzen befindet. Letztere Konfiguration ist nicht mittels Infrarotspektroskopie nachweisbar, da das  $H_2$ -Molekül keine infrarotaktiven Vibrationsübergänge zeigt (H. C. Alt, persönliche Mitteilung, Oktober 2012).

Wenngleich molekularer Wasserstoff innerhalb des Halbleiters durch infrarotspektroskopische Methoden nicht nachweisbar ist, so ist die Streckschwingung des  $H_2$ -Moleküls Ramanaktiv. Molekularer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen konnte beispielsweise in Si [76], Ge [77], GaAs [78,79] und ZnO [80] mit Hilfe von Ramanspektroskopie nachgewiesen werden. Bei einer Ramananalyse der in dieser Arbeit verwendeten Proben an der Hochschule Regensburg durch Herrn Jürgen Kolouch konnten jedoch keine Hinweise auf molekular in den Proben vorliegenden Wasserstoff gefunden werden.

Um weiteren Einblick zu erhalten, welche Rolle der eingebrachte Wasserstoff im Wirtskristall einnimmt, wurden an den Teststrukturen Hallmessungen bei Raumtemperatur vor und nach der Wasserstoffeindiffusion durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Tabelle 6.2 für die p-dotierte InGaAlP-Teststruktur beziehungsweise in Tabelle 6.3 für die n-dotierte InAlP-Teststruktur aufgelistet.

Hierbei zeigt sich sowohl für die p-dotierte als auch für die n-dotierte Teststruktur, dass der Flächenwiderstand  $R_s$  der Probe nach der Wasserstoffimplantation zunimmt. Der Grund hierfür ist jedoch nicht eine Verringerung der Ladungsträgerdichte  $N$ , sondern eine signifikanten Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ . Diese beiden Tatsachen sprechen dafür, dass mit dem Aussetzen der Proben in Wasserstoffplasma keine signifikanten Passivierungseffekte in den jeweiligen Proben erzielt wurden. Denn für eine echte Passivierung von Dotanden nimmt durch Bildung neutraler Komplexe der Dotieratome mit H einerseits



<u>InGaAlP-Mg</u>				
	$R_s$ [ $\Omega/\square$ ]	$RHs$ [ $\text{m}^2/\text{C}$ ]	$N$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
nach Epitaxie	1066	+2,68	$2,33 \times 10^{18}$	25,1
nach H-Plasma	1446	+2,27	$2,74 \times 10^{18}$	<b>15,7</b>

**Tabelle 6.2:** Ergebnisse der Hallmessungen bei Raumtemperatur an der mit Mg p-dotierten InGaAlP-Teststruktur vor und nach dem Wasserstoffimplantationsschritt.

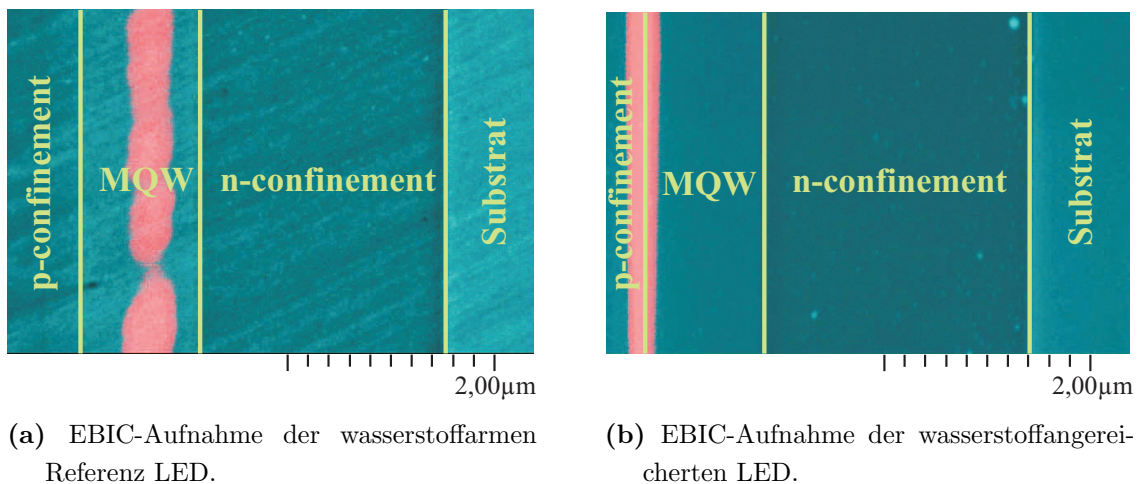
<u>InAlP-Te</u>				
	$R_s$ [ $\Omega/\square$ ]	$RHs$ [ $\text{m}^2/\text{C}$ ]	$N$ [ $1/\text{cm}^3$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
nach Epitaxie	154,2	-1,13	$-2,76 \times 10^{18}$	73,2
nach H-Plasma	339,3	-1,35	$-2,31 \times 10^{18}$	<b>39,7</b>

**Tabelle 6.3:** Ergebnisse der Hallmessungen bei Raumtemperatur an der mit Te n-dotierten InAlP-Teststruktur vor und nach dem Wasserstoffimplantationsschritt.

die Ladungsträgerdichte ab und andererseits ist zu erwarten, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit zunimmt, da die ladungsbedingte Coulomb-Streuung an ionisierten Dotanden abnimmt, da diese durch Wasserstoffpassivierung in neutrale Komplexe überführt werden [16, 51, 81]. Somit deuten diese Ergebnisse der Hallmessungen darauf hin, dass sich der eingebrachte Wasserstoff, möglicherweise hauptsächlich in molekularer Form, auf Zwischengitterplätzen befindet, und somit die Ladungsträgerbeweglichkeit herabsetzt. Dies steht im Einklang damit, dass die LVM-Spektroskopieuntersuchungen ergebnislos blieben und keine Hinweise auf Wasserstoff-Dotanden-Komplexe liefern konnten.

Obwohl an den hochdotierten Teststrukturen mit Hilfe von Hallmessungen kein signifikanter Einfluss der Wasserstoffimplantation auf die Ladungsträgerdichte nachgewiesen werden konnte und deshalb Passivierungseffekte durch den eingebrachten Wasserstoff ausgeschlossen wurden, kann es dennoch sein, dass der zusätzlich eingebrachte Wasserstoff innerhalb der nominell undotierten aktiven Zone der LED-Struktur doch eine Veränderung der Hintergrunddotierung hervorruft. Der Grund hierfür ist, dass Wasserstoff in verschiedenen Konfigurationen im Kristall vorliegen kann, und die bevorzugte Konfiguration wiederum abhängig von den Eigenschaften des Wirtskristalls ist. Um zu überprüfen, ob der eingebrachte Wasserstoff eine Veränderung der Hintergrunddotierung der nominell undotierten aktiven Zone verursacht hat, wurde an der wasserstoffarmen Referenz-LED-Struktur und an der mit hoher Leistungsdichte wasserstoffangereicherten Probe die Lage des pn-Übergangs mittels EBIC (engl.: **e**lectron **b**eam **i**nduced **c**urrent) untersucht.

Mit Hilfe von EBIC ist es möglich in Halbleitern Regionen, in welchen interne elektrische Felder vorliegen, also insbesondere den pn-Übergang in Dioden, zu identifizieren.

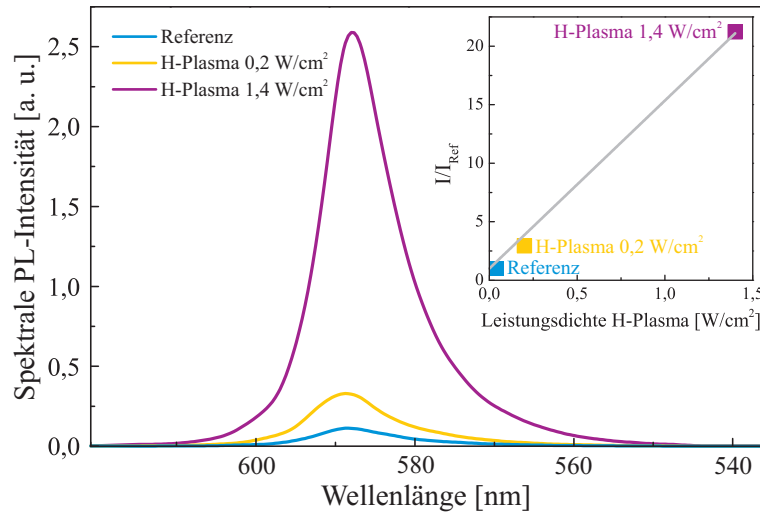


**Abbildung 6.5:** EBIC-Aufnahmen der wasserstoffarmen Referenz-LED-Struktur und der wasserstoffangereicherten Struktur.

Durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops (REM) werden innerhalb des Halbleiters lokal am Anregungspunkt des Elektronenstrahls Elektron-Loch-Paare erzeugt. In Bereichen der Probe, in denen ein elektrisches Feld vorliegt kommt es, im Gegensatz zu feldfreien Bereichen, zur räumlichen Trennung der so erzeugten Ladungsträger, es fließt also Strom. Durch Messung des in der Probe induzierten Stroms in Abhängigkeit von der Position des anregenden Elektronenstrahls erhält man also eine Darstellung der örtlichen Lage von in der Probe vorhandenen Bereichen, in denen ein elektrisches Feld vorliegt.

Abbildung 6.5 zeigt die Lage des pn-Übergangs für die Referenzprobe (a) und die wasserstoffangereicherte Probe (b). Für die wasserstoffarme Referenzprobe liegt der pn-Übergang in etwa in der Mitte der nominell undotierten aktiven MQW-Zone der Struktur (vgl. Abbildung 6.5 (a)). Betrachtet man das Ergebnis der EBIC-Untersuchung der wasserstoffimplantierten Probe (Abbildung 6.5 (b)) so ist zu erkennen, dass die Wasserstoffanreicherung eine Verschiebung des pn-Übergangs in Richtung der p-Seite der Diode verursacht. Dies deutet darauf hin, dass der eingebrachte Wasserstoff eine verstärkte n-Hintergrunddotierung der aktiven Zone verursacht. Zwar zeigten die Halluntersuchungen an hochdotierten Einzelschichten keine signifikante Veränderung der Ladungsträgerdichte nach der Wasserstoffanreicherung, jedoch ist es möglich, dass der eingebrachte Wasserstoff in der nominell undotierten MQW-Struktur der aktiven Zone eine Konfiguration bevorzugt, in welcher er als zusätzlicher Donator fungiert. Die Tatsache, dass Wasserstoff in einem Kristall verschiedene Konfigurationen einnehmen kann wurde bereits in Abschnitt 6.1 besprochen und die Vermutung, dass auch verschiedene Konfigurationen simultan in einem Kristall vorkommen können wurde bereits in einer früheren Arbeit diskutiert [82].

Eine weitere charakteristische Auswirkung des Wasserstoffeintrags, die in den untersuchten



**Abbildung 6.6:** Spektrale Photolumineszenzintensität bei Raumtemperatur der Referenzprobe und der mit unterschiedlichen Plasmaleistungen wasserstoffangereicherten Proben sowie als Inset die Gesamtintensität  $I$  normiert auf die Gesamtintensität  $I_{\text{Ref}}$  der Referenzprobe in Abhängigkeit von der zur Anreicherung verwendeten Leistungsdichte des H-Plasmas.

LED-Strukturen nachgewiesen werden konnte, ist die signifikante Erhöhung der Photolumineszenzintensität in den mit Wasserstoff angereicherten Proben im Vergleich zur Referenzprobe. Abbildung 6.6 zeigt die spektrale PL-Intensität der beiden mit Wasserstoff angereicherten Proben und der Referenzprobe bei Raumtemperatur.

Für die Erhöhung der Intensitäten  $I_{0,28 \text{ W/cm}^2}$  und  $I_{1,40 \text{ W/cm}^2}$  nach dem Wasserstoffeintrag gilt  $I_{0,28 \text{ W/cm}^2} \approx 3 \times I_{\text{Ref}}$  bzw.  $I_{1,40 \text{ W/cm}^2} \approx 21 \times I_{\text{Ref}}$ . Diese Abhängigkeit der PL-Intensitätserhöhung von der Leistungsdichte des Wasserstoffplasmas, mit welchem die Probe vorbehandelt wurde, ist im Inset-Graphen in Abbildung 6.6 dargestellt, wobei sich ein linearer Zusammenhang zwischen der PL-Intensitätssteigerung durch das Aussetzen der Probe in Wasserstoffplasma und der Leistungsdichte des verwendeten Wasserstoffplasmas andeutet. Eine Erhöhung der PL-Intensität nach Wasserstoffaussetzungen um etwa einen Faktor 30 bei Raumtemperatur konnte durch Dautremont-Smith et al. [60] für bulk-GaAs Proben gezeigt werden und mit Hilfe von DLTS-Untersuchungen einer Passivierung von tiefen Störstellen durch den eingebrachten Wasserstoff zugeordnet werden. Ebenso konnte eine Verstärkung der PL-Intensität von bulk InGaP-Proben nach Wasserstoffanreicherung von Dallesassee et al. [73] bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. In diesen Proben zeigte sich zusätzlich eine Verschiebung der Wellenlänge des PL-Signals, was jedoch in der hier vorliegenden Arbeit an den untersuchten InGaAlP-LED-Strukturen nicht beobachtet werden kann. Als mögliche Ursache für die nach der Wasserstoffanreicherung beobachtete Wellenlängenverschiebung des PL-Signals in [73] wird ein möglicher Abbau von ursprünglich in Proben vorhandenen Verspannungen diskutiert, da die dort untersuchten InGaP-Proben leicht gitterunangepasst auf GaAs-Substrate gewachsen wur-

den. Im Falle der hier untersuchten InGaAlP-Strukturen handelt es sich jedoch um auf GaAs gitterangepasst gewachsene Strukturen, so dass die hier nicht beobachtbare Wellenlängenverschiebung nach Wasserstoffanreicherung nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus [73] steht. Einflüsse von in den Kristall eingebrachten Wasserstoff auf das Photolumineszenzsignal konnte auch für GaAs/AlGaAs Quantentopf-Strukturen nachgewiesen werden [83], wobei sich für tiefe Temperaturen ebenfalls eine deutliche Erhöhung der QW-Photolumineszenz zeigt. In [84] wurde eine Erhöhung der Photolumineszenzintensität in InGaAs/AlGaAs-QW-Strukturen nach Wasserstoffanreicherung gezeigt, was auf eine Passivierung von nichtstrahlend wirkenden Grenzflächendefekten zwischen den InGaAs-Quantentöpfen und den AlGaAs-Barrieren zurückgeführt wurde.

Somit scheint auch die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete deutliche Erhöhung der Photolumineszenzintensität nach der Wasserstoffanreicherung mit einer Passivierung von innerhalb der aktiven Zone der LED-Struktur vorliegenden nicht-strahlend wirkenden Defekten im Zusammenhang zu stehen.

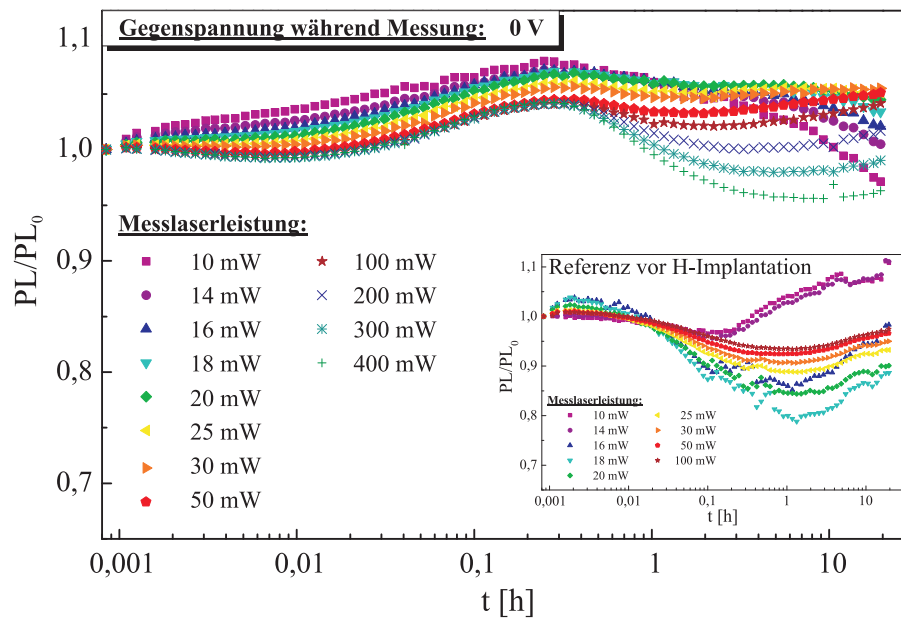
## 6.3 Photoalterungsverhalten von wasserstoffimplantierten Proben

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die allgemeinen Folgen des Wasserstoffeintrags auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der hier untersuchten InGaAlP-Strukturen diskutiert wurden, soll im nun folgenden Teil die Auswirkung des in die LED-Strukturen eingebrachten Wasserstoffs auf das Photoalterungsverhalten untersucht werden. Über eine Analyse der Strukturen mit Hilfe der in Kapitel 5 besprochenen Technik der Photoalterung unter zusätzlich angelegter Rückwärtsspannung sollen weitere Hinweise auf die Auswirkungen der Wasserstoffanreicherung auf die Eigenschaften der LED-Struktur gewonnen werden.

### 6.3.1 Photoalterung ohne Rückwärtsspannung

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Wasserstoffeintrags auf das Photoalterungsverhalten der Struktur wurden die beiden mit niedriger und hoher Leistungsdichte wasserstoffimplantierten Proben, zunächst ohne zusätzlich angelegte Messrückwärtsspannung photoaltert. Dabei stammen diese wasserstoffangereicherten Proben aus demselben Epitaxieaufbau wie die in Kapitel 5 eingehend besprochene Referenzprobe.

Abbildung 6.7 zeigt das Photoalterungsverhalten ohne zusätzliche Rückwärtsspannung der untersuchten LED-Struktur nach der Wasserstoffimplantation mit niedriger Leistung des LF-Wechselfeldes (LF-Leistungsdichte  $0,28 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ). Das aus Kapitel 5 Abbildung 5.3 bekannte Photoalterungsverhalten der Referenzprobe ohne Wasserstoffimplantation ist zur Erinnerung und zum Vergleich als Inset eingefügt. Die Proben wurden jeweils mit einer

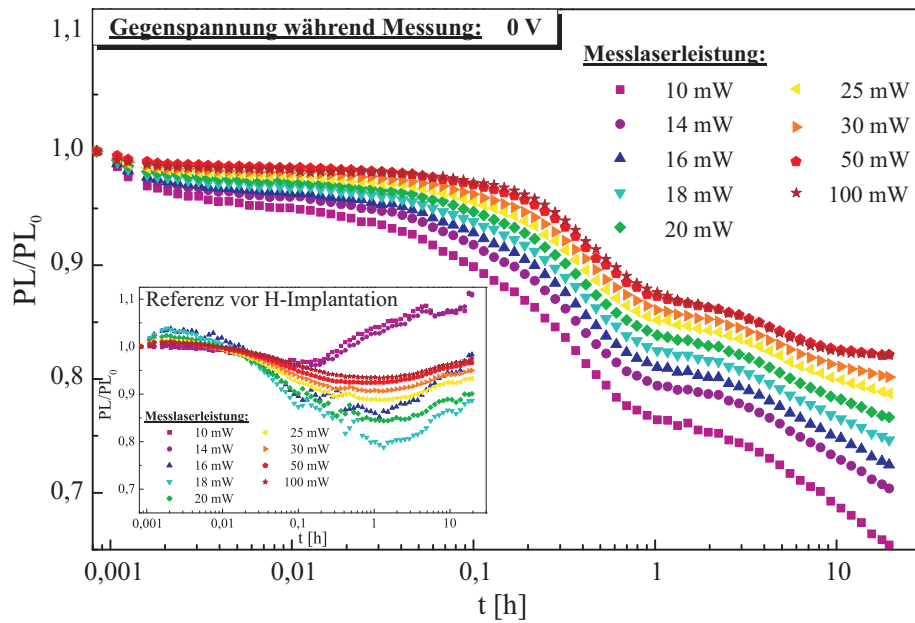


**Abbildung 6.7:** Photoalterungsverhalten der mit niedriger Leistungsdichte von  $0,28 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  H-implantierten Probe ohne zusätzlich angelegte Rückwärtsspannung. Das Photoalterungsverhalten der Referenzprobe vor der Wasserstoffimplantation ist als Inset eingefügt.

Stresslaserleistung von 400 mW belastet und mit einem Laser mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm untersucht. Man sieht, dass die Wasserstoffimplantation das Photoalterungsverhalten der LED-Struktur signifikant beeinflusst. Zunächst ist zu erkennen, dass die positive Anfangsalterung nach der Wasserstoffimplantation stark verstärkt ist. So steigt die PL-Intensität der mit Wasserstoff angereicherten Probe innerhalb der ersten 15 Minuten um etwa 8 % an. Im Vergleich dazu beträgt die anfängliche positive Alterung bei der nicht-implantierten Probe nur etwa 4 % und ist des Weiteren bereits nach etwa 10 s abgeschlossen. Die starke Verstärkung des anfänglichen positiven Alterungsmechanismus führt dazu, dass der negative Alterungsmechanismus das gesamte Alterungsverhalten der H-implantierten Probe weniger stark beeinflusst als dies bei der Referenzprobe der Fall ist. Weiterhin ist auffällig, dass der positive Langzeitalterungsmechanismus nach der Wasserstoffimplantation verschwunden zu sein scheint. Insgesamt sind zudem die Unterschiede zwischen den für verschiedene Messlaserleistungen aufgezeichneten Alterungsdaten weniger stark ausgeprägt als dies bei der Referenzprobe der Fall ist.

Abbildung 6.8 zeigt das Photoalterungsverhalten ohne Rückwärtsspannung für die mit einer höheren LF-Leistung von  $1,4 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  H-implantierten LED-Struktur. Als Vergleich ist erneut das bekannte Photoalterungsverhalten der Referenzprobe aus Abbildung 5.3 als Inset eingefügt. Diese Probe wurde ebenfalls mit einer Stresslaserleistung von 400 mW belastet und mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm untersucht.

Ebenso wie bei der mit niedrigerer LF-Leistung wasserstoffangereicherten Probe erkennt man, dass die Wasserstoffimplantation das Alterungsverhalten massiv beeinflusst und die



**Abbildung 6.8:** Photoalterungsverhalten der mit hoher Leistungsdichte von  $1,4 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  H-implantierten Probe ohne zusätzlich angelegte Rückwärtsspannung. Das Photoalterungsverhalten der Referenzprobe vor der Wasserstoffimplantation ist als Inset eingefügt.

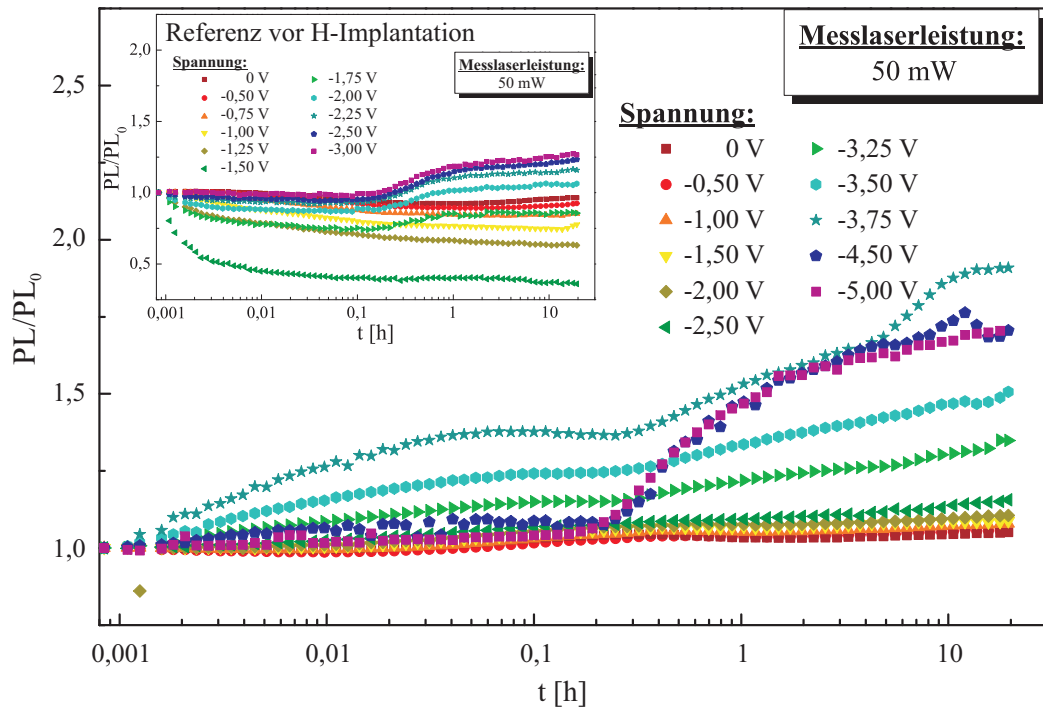
charakteristische Aufspreizung zwischen den mit verschiedenen Messlaserleistungen gemessenen Alterungskurven durch den Wasserstoffeintrag weniger stark ausgeprägt ist. So zeigen die Alterungskurven für alle Messlaserleistungen einen ähnlichen negativen Alterungsverlauf, wobei die mit der niedrigsten Messlaserleistung von 10 mW aufgezeichnete Kurve am stärksten negativ altert.

Während jedoch die Anreicherung der Probe mit Wasserstoff mit einer niedrigen LF-Leistungsdichte (vgl. Abbildung 6.7) noch zu einer Verstärkung der anfänglichen positiven Alterung führte, bewirkt die Wasserstoffanreicherung mit hoher Leistungsdichte ein für alle Messlaserleistungen beobachtbares stark negatives Photoalterungsverhalten. Der positive Langzeitalterungsmechanismus scheint bei der mit hoher Leistungsdichte wasserstoffimplantierten Probe ebenso verschwunden zu sein wie bei der zuvor besprochenen Probe, die mit geringer Leistungsdichte angereichert wurde.

### 6.3.2 Photoalterung unter Rückwärtsspannung

Um einen weiteren Einblick zu erhalten, welche Auswirkungen der implantierte Wasserstoff auf die in den Proben stattfindenden Alterungsmechanismen hat, wurde an den wasserstoffangereicherten Proben die in Kapitel 5 besprochene Technik der Photoalterung unter variabler Rückwärtsspannung verwendet, um die sich überlagernden Alterungsmechanismen voneinander zu trennen.

Abbildung 6.9 zeigt das gemessene Photoalterungsverhalten der mit niedriger LF-Leis-

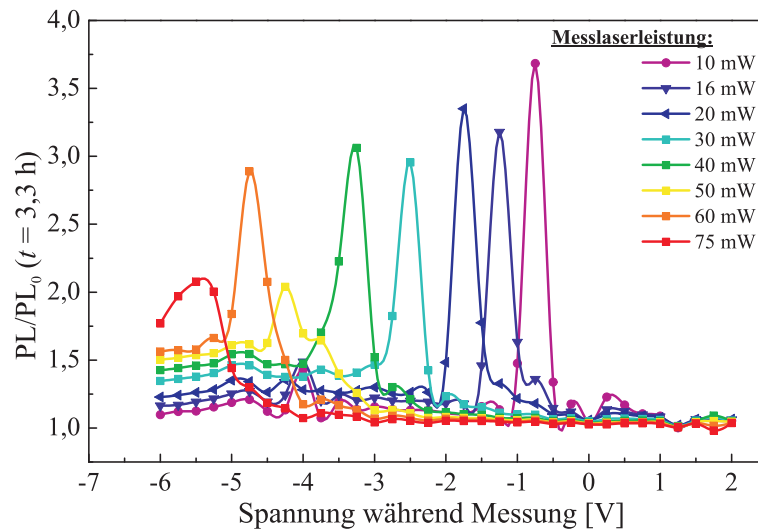


**Abbildung 6.9:** Photoalterungsverhalten der mit niedriger Leistungsdichte  $0,28 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  mit Wasserstoff angereicherten Probe unter variabler zusätzlich angelegter Rückwärtsspannung bei konstanter Messlaserleistung von 50 mW. Das Photoalterungsverhalten für verschiedene Rückwärtsspannungen der Referenzprobe vor der Wasserstoffimplantation ist als Inset eingefügt.

tungsdichte wasserstoffangereicherten Probe für verschiedene Messrückwärtsspannungen bei einer konstanten Messlaserleistung von 50 mW. Als Inset ist zur Erinnerung die aus Kapitel 5 Abbildung 5.4 bekannte Abhängigkeit des Alterungsverhaltens von der Messrückwärtsspannung der nicht mit Wasserstoff angereicherten Referenzprobe eingefügt. Die Wasserstoff enthaltende Probe wurde ebenso wie die Referenzprobe mit einer Wellenlänge von 532 nm analysiert und einer Stresslaserleistung von 400 mW belastet.

Man erkennt, wie bereits in Kapitel 5 anhand der Referenzprobe gesehen, dass das zusätzliche Anlegen einer Messrückwärtsspannung einen großen Einfluss auf das detektierbare Alterungsverhalten ausübt. So führt eine Erhöhung der Messrückwärtsspannung zunächst dazu, dass die Probe insgesamt stark positiv altert. Somit wird der durch die Wasserstoffanreicherung hervorgerufene positive Alterungsmechanismus durch zusätzliches Anlegen einer Rückwärtsspannung zunächst verstärkt detektiert. Wird die Messrückwärtsspannung jedoch weiter erhöht, so geht der Einfluss dieses positiven Alterungsbeitrags, der während den ersten 15 min sichtbar ist, wieder zurück. Stattdessen wird für sehr hohe Messrückwärtsspannungen ab etwa -4,50 V das gesamte beobachtbare Alterungsverhalten durch einen positiven Langzeitalterungsmechanismus dominiert, welcher im Photoalterungsverhalten ohne zusätzlich angelegte Messrückwärtsspannung nicht erkennbar ist. Dieser dominierende positive Langzeitalterungsmechanismus ist identisch mit dem unter



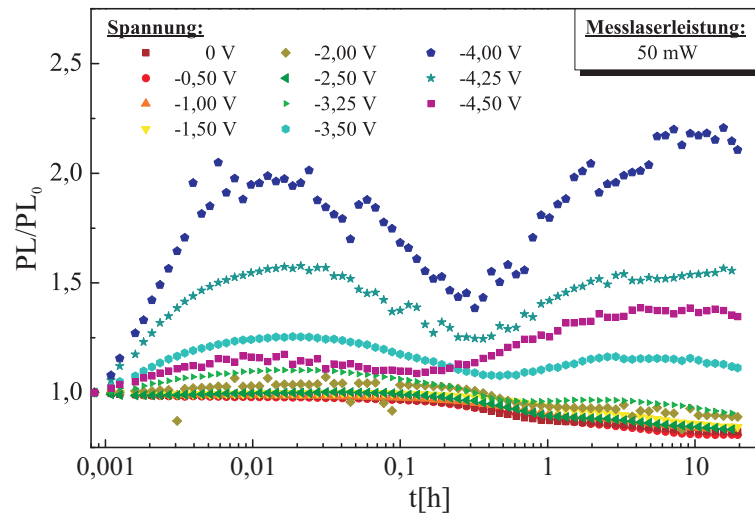


**Abbildung 6.10:** Normierte PL-Intensität  $PL/PL_0$  zum Zeitpunkt  $t = 3,3$  h der mit geringer Leistungsdichte wasserstoffangereicherten Probe in Abhängigkeit von der Mess-Rückwärtsspannung für verschiedene Messlaserleistungen. Die durchgezogenen Linien zwischen den Messpunkten dienen der besseren Übersicht.

hohen Rückwärtsspannungen detektierbaren positiven Langzeitalterungsmechanismus der nicht wasserstoffangereicherten Referenzprobe, was bereits in Abschnitt 5.2.1 besprochen wurde, und zur Erinnerung im Inset in Abbildung 6.9 erneut dargestellt ist. Dabei sind in der wasserstoffarmen Referenzprobe bereits Rückwärtsspannungen ab etwa  $-2,25$  V ausreichend um den positiven Langzeitalterungsmechanismus dominant detektieren zu können. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Ursache für den positiven Langzeitalterungsmechanismus durch die Wasserstoffimplantation nicht beeinflusst wurde. Die Defekte, die diese positive Alterung hervorrufen, liegen also nach wie vor in der Probenstruktur vor, der positive Langzeitalterungsmechanismus ist jedoch nach Wasserstoffanreicherung in Photoalterungsversuchen ohne zusätzliche Rückwärtsspannung nicht messbar. Des Weiteren fällt auf, dass der dominierende Beitrag des positiven Langzeitalterungsmechanismus zwar auch für die wasserstoffangereicherte Probe unter hohen Rückwärtsspannungen detektierbar ist, allerdings sind für die mit Wasserstoff implantierte Probe höhere Rückwärtsspannungen nötig, um den Fall der dominierenden positiven Langzeitalterung zu provozieren, im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe. Auf diese Tatsache, dass zur Detektion der dominierenden positiven Langzeitalterung in der mit Wasserstoff angereicherten Probe höhere Rückwärtsspannungen nötig sind als in der wasserstoffarmen Probe, soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Die Ähnlichkeit der Alterungsdaten der Referenzprobe und der wasserstoffangereicherten Probe für hohe Rückwärtsspannungen zeigen ferner die Validität der in Kapitel 5 eingeführten Methode der Photoalterung unter Rückwärtsspannung. Insbesondere ist auch an den wasserstoffangereicherten Proben die entgegengesetzte Wirkung der angelegten





**Abbildung 6.11:** Photoalterungsverhalten der mit hoher Leistungsdichte von  $1,4 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  mit Wasserstoff angereicherten Probe unter variabler zusätzlich angelegter Rückwärtsspannung bei konstanter Messlaserleistung von 50 mW.

Messrückwärtsspannung und der verwendeten Messlaserleistung auf das dominant detektierbare Alterungsverhalten erkennbar. Anhand von Abbildung 6.10 wird deutlich, dass der durch die Wasserstoffanreicherung hervorgerufene positive Alterungsmechanismus für höhere Messlaserleistungen erst bei dementsprechend höheren Messrückwärtsspannungen dominant detektiert werden kann. Ebenso beobachtet man auch hier wie schon im Falle der Referenzprobe in Abschnitt 5 besprochen wurde, dass die stark ausgeprägten Unterschiede in der Alterung in Abhängigkeit von der Messlaserleistung für geringe Rückwärtsspannungen und für geringe Spannungen in Durchlassrichtung, also für die Annäherung an den Flachbandfall der Diode, abnehmen.

Des Weiteren wurde auch die mit hoher LF-Leistungsdichte wasserstoffangereicherte Probe, welche ohne Rückwärtsspannung ein stark negatives Photoalterungsverhalten zeigt, mit Hilfe der Photoalterungstechnik unter zusätzlicher Rückwärtsspannung untersucht. Die Probe wurde analog zu den bisherigen Experimenten mit einer Stresslaserleistung von 400 mW und einer Anregungswellenlänge von 523 nm untersucht. Abbildung 6.11 zeigt die gemessenen Alterungskurven für verschiedenen Messrückwärtsspannungen bei einer Messlaserleistung von jeweils 50 mW.

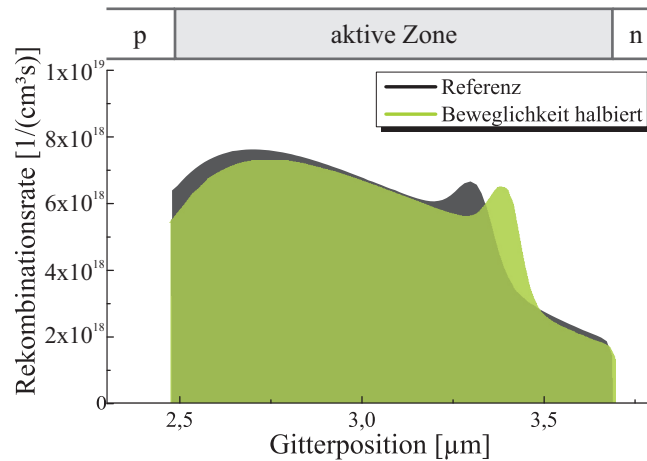
Dabei stellt sich heraus, dass auch diese Probe, obwohl sie unter normalen Photoalterungsbedingungen stark negativ altert, unter hohen Rückwärtsspannungen sowohl einen starken positiven Anfangsalterungsmechanismus, als auch einen dominanten positiven Langzeitalterungsmechanismus aufweist. Bei einer weiteren Erhöhung der Messrückwärtsspannung verschwindet die positive Anfangsalterung zunehmend und der einzig verbliebene detektierbare Alterungsmechanismus ist erneut der positive Langzeitalterungsmechanismus. Insgesamt lassen die experimentellen Ergebnisse der Photoalterung an den wasserstoffan-

gereicherten Proben vermuten, dass das Einbringen von Wasserstoff in die Probe, diese derart verändert hat, dass die Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone verändert wurde, so dass die zugrunde liegenden Alterungsmechanismen nach der Wasserstoffanreicherung mit anderen Gewichtungsverhältnissen detektiert werden. Dass jedoch zumindest der positive Langzeitalterungsmechanismus auch nach der Wasserstoffindiffusion nach wie vor in der Probe vorhanden ist und unter geeigneten Messbedingungen detektiert werden kann, zeigen die Photoalterungsexperimente unter Rückwärtsspannung.

### 6.3.3 Simulation und Interpretation

Die Verteilung der Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone der LED wird nicht nur durch externe Parameter, wie die Anregungslaserleistungsdichte und eine an die Probe angelegte Spannung, beeinflusst, wie bereits in dieser Arbeit gesehen wurde. Auch eine Reihe von weiteren probenspezifischen Parametern wirkt sich auf die Rekombinationsratenverteilung innerhalb der LED-Struktur aus. So wird die Ausbildung von elektrischen Felddomänen in Übergittern natürlich durch die Übergitterstruktur selbst bestimmt, also durch die Gitterperiode, die Breite der Quantentöpfe und Barrieren sowie die Quantentopftiefe. Das Einbringen von zusätzlichem Wasserstoff nach dem Wachstum der Struktur hat auf diese Parameter jedoch keinen Einfluss, weshalb eine Veränderung dieser Parameter auch nicht als Erklärung für das nach der Wasserstoffanreicherung veränderte beobachtbare Alterungsverhalten herangezogen werden kann.

Weitere probenspezifische Parameter, die einen Einfluss auf die Rekombinationsratenverteilung haben sind die Ladungsträgerbeweglichkeit, die Dotierkonzentration und insbesondere das Dotierprofil. Ein solcher Einfluss der Ladungsträgerbeweglichkeiten und des Dotierverhältnisses auf die Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone konnte für den Fall elektrischer Ladungsträgerinjektion bereits gezeigt werden [35]. Es ist denkbar, dass diese Parameter durch die Implantation von Wasserstoff signifikant beeinflusst werden können. So wurde ein Einfluss der Wasserstoffimplantation auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in Abschnitt 6.2.2 mit Hilfe von Hallmessungen nachgewiesen (vgl. Tabellen 6.2 und 6.3). Zwar konnte in den hochdotierten Hallstrukturen keine signifikante Veränderung der Ladungsträgerdichte nachgewiesen werden, jedoch könnte die mögliche Ursache auch darin liegen, dass bei der in den Teststrukturen vorhandenen hohen Dotierkonzentrationen geringe Passivierungseffekte durch Wasserstoff nicht messbar sind. Die Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone ist wesentlich geringer als die Dotierkonzentration in den Proben, die mit Hilfe von Hallmessungen vor und nach der Wasserstoffanreicherung untersucht wurden. EBIC-Untersuchungen deuten darauf hin, dass der in die Probe eingebrachte Wasserstoff innerhalb der intrinsisch geringfügig n-leitenden MQW-Struktur der Diode in der Tat eine Verstärkung der n-Hintergrunddotierung verursacht. Dies hat im Vergleich zur wasserstoffarmen Referenzprobe eine Verschiebung des pn-Übergangs weiter in Richtung der p-Seite der Diode zur Folge (vgl. Abbildung 6.5).



**Abbildung 6.12:** Simulierte Rekombinationsratenverteilungen unter optischer Anregung mit einer Laseranregungsleistung von jeweils 50 mW für die Referenzstruktur und einer Struktur, bei der eine halb so große Ladungsträgerbeweglichkeit zu Grunde gelegt wurde.

Um Aufschlüsse darüber zu bekommen, welche Auswirkungen eine Veränderung der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , wie sie in den Hallmessungen aus den Tabellen 6.2 und 6.3 nachgewiesen werden konnten, auf die Verteilung der Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone der LED-Struktur haben kann, wurden Simulationen mit veränderter Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  durchgeführt und die Beweglichkeit in Analogie zu den Ergebnissen aus den Halluntersuchungen etwa halbiert. Abbildung 6.12 zeigt den Einfluss einer um einen Faktor 2 reduzierten Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  auf die Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone.

Man erkennt, dass eine Verringerung der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  die Rekombinationsratenverteilung beeinflusst und die Verteilung weiter in Richtung der n-seitigen Quantentöpfe verschiebt. Dies entspricht in etwa der Wirkung, die auch ein angelegte Rückwärtsspannung auf die Rekombinationsratenverteilung ausübt. Daher wäre ausgehend von den Simulationsergebnissen für eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  zu erwarten, dass der positive Langzeitalterungsmechanismus nach der Wasserstoffeindiffusion bereits bei geringeren Messrückwärtsspannungen dominant detektierbar ist. erinnert man sich jedoch an die Photoalterungsversuche unter Rückwärtsspannung aus Abschnitt 6.3.2, welche an den beiden wasserstoffangereicherten Proben durchgeführt wurden, so war dort zu erkennen, dass nach dem Einbringen von Wasserstoff höhere Rückwärtsspannungen nötig waren um die dominante positive Langzeitalterung zu detektieren, als dies für die Referenzprobe der Fall war. Somit steht das für eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit erhaltene Simulationsergebnis im Widerspruch zu den experimentell gewonnenen Daten.

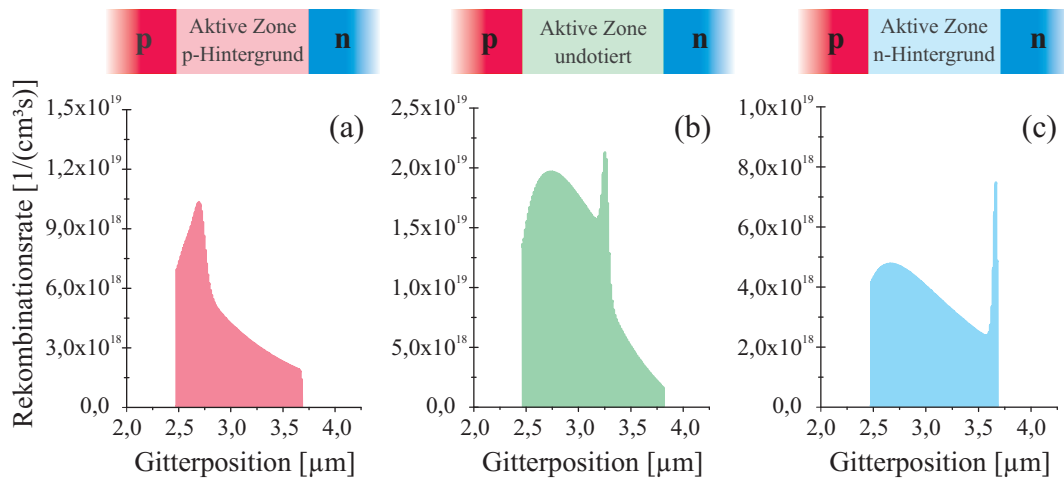
Des Weiteren wurde die Dotierung in den hochdotierten Confinementschichten der für die Simulation verwendeten Struktur variiert, da eine Veränderung in der Dotierkonzentration

on nach einer Wasserstoffimplantation einer der am häufigsten beobachtbaren Effekte ist, die der Eintrag von Wasserstoff auf die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern haben kann. Hierbei zeigte sich, dass Veränderungen, welche nur die Dotierkonzentrationen im p- bzw. n-Confinement der LED-Struktur betreffen, und somit weit von der aktiven Zone entfernt sind, keine Auswirkungen auf die Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate innerhalb der aktiven Zone unter aus Richtung der p-Seite erfolgender Laseranregung haben.

Darüber hinaus wurden Simulationen unter Annahme einer *innerhalb der aktiven Zone* vorliegenden Hintergrunddotierung durchgeführt. Experimentell konnte im Rahmen von EBIC-Untersuchungen bereits gesehen werden, dass die Wasserstoffanreicherung offenbar eine Veränderung der Hintergrunddotierung innerhalb der nominell undotierten aktiven Zone der LED bewirkt. Diese EBIC-Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Wasserstoffanreicherung eine Verstärkung der n-Hintergrunddotierung der aktiven Zone verursacht. Die bisherigen Betrachtungen und Überlegungen im Rahmen dieser Arbeit gingen immer von einer undotierten, bzw. minimal n-hintergrunddotierten aktiven Zone aus. In Abschnitt 6.1 wurde erläutert, dass Wasserstoff in einem Halbleiter vielfältige Rollen annehmen kann, je nachdem, wie sein Einbau erfolgt. So kann er sowohl die Rolle eines Akzeptors als auch die eines Donators einnehmen. Es ist also durchaus denkbar, dass sich durch den Wasserstoffeintrag die Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone ändern kann. Obwohl die experimentellen Untersuchungen darauf hindeuten, dass der Wasserstoff eine verstärkte n-Hintergrunddotierung verursacht, wurde in der Simulation zusätzlich auch die Auswirkung einer angenommenen p-Hintergrunddotierung der aktiven Zone auf die Rekombinationsratenverteilung untersucht. Abbildung 6.13 zeigt die strahlende Rekombinationsratenverteilung für verschiedene angenommene Hintergrunddotierungen innerhalb der aktiven Zone.

Für die p-hintergrunddotierte Probe (Abbildung 6.13(a)) wurde eine Dotierkonzentration von  $N_A = 7,5 \times 10^{14} \frac{1}{\text{cm}^2}$  innerhalb der aktiven Zone angenommen. Die undotierte Struktur (Abbildung 6.13(b)) entspricht dem in den Kapiteln 4 und 5 besprochenen Fall ohne zusätzlicher Wasserstoffimplantation. Die blaue Rekombinationsratenverteilung (Abbildung 6.13 (c)) ist das Simulationsergebnis für den Fall einer n-Hintergrunddotierung mit einer Donatorkonzentration von  $N_D = 1 \times 10^{15} \frac{1}{\text{cm}^2}$ . Die verwendete Anregungslaserintensität entspricht für alle drei Strukturen 50 mW bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und einer Rückwärtsspannung von 0 V.

Es wird deutlich, dass eine angenommene stärkere n-Hintergrunddotierung ähnliche Auswirkungen auf die Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone hat, wie eine zusätzlich an die Probe angelegte Rückwärtsspannung. So verändern sich die Gewichtungen, mit der verschiedene Alterungsmechanismen nach einer n-Hintergrunddotierung der Probe detektiert werden, und auch die n-seitigen Quantentöpfe tragen im Vergleich zur undotierten Referenzprobe wieder vermehrt zum gesamten PL-Signal bei.



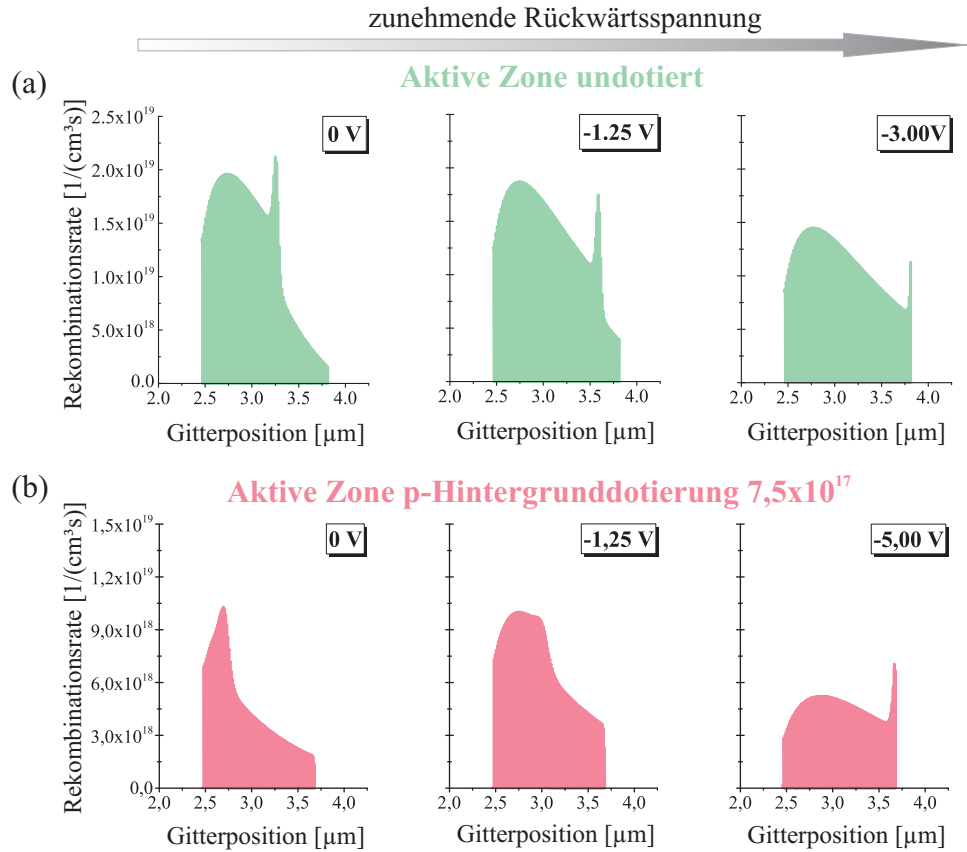
**Abbildung 6.13:** Simulierte Rekombinationsratenverteilungen unter optischer Anregung mit einer Laseranregungsleistung von jeweils 50 mW und einer Anregungswellenlänge von 532 nm bei einer Rückwärtsspannung von 0 V für eine angenommene p-Hintergrunddotierung von  $N_A = 7,5 \times 10^{14} \frac{1}{cm^2}$  innerhalb der aktiven Zone (a), einer in der aktiven Zone undotierten Referenzstruktur (b) und einer angenommenen n-Hintergrunddotierung von  $N_D = 1 \times 10^{15} \frac{1}{cm^2}$  innerhalb der aktiven Zone (c).

Ebenso erkennt man auch für eine angenommene p-Hintergrunddotierung der aktiven Zone (vgl. Abbildung 6.13 (a)) eine deutliche Veränderung der Rekombinationsratenverteilung. Das Maximum der Rekombinationsratenverteilung verschiebt sich im Vergleich zur undotierten Referenzstruktur sehr weit in Richtung der p-Seite der Struktur, insbesondere sehr viel weiter, als in einer undotierten Struktur durch Erhöhung der Anregungslaserintensität möglich ist.

Eine n-Hintergrunddotierung der aktiven Zone und eine p-Hintergrunddotierung der aktiven Zone wirken sich also genau entgegengesetzt auf die innerhalb der aktiven Zone vorliegende Rekombinationsratenverteilung aus. Insgesamt wird also deutlich, dass die Gewichtungen, mit denen in der aktiven Zone unterschiedlich lokalisierte Alterungsprozesse detektiert werden, von der vorliegenden Hintergrunddotierung abhängig sind.

Im Experiment konnte gesehen werden, dass unter hohen Rückwärtsspannungen sowohl für die wasserstoffreiche als auch für die wasserstoffarme Probe dieselben Alterungsmechanismen dominant detektiert werden können. Um für diesen Effekt eine mögliche Erklärung zu finden, wurde der Einfluss einer simultan zur optischen Anregung an der Probe angelegten Rückwärtsspannung auf die Rekombinationsratenverteilung für verschieden angenommene Hintergrunddotierungen in der aktiven Zone untersucht.

Abbildung 6.14 zeigt im Vergleich den Einfluss einer angelegten Rückwärtsspannung auf die Rekombinationsratenverteilung für eine undotiert angenommene aktive Zone (a) und eine leichte p-Hintergrunddotierung (b). Es zeigt sich, dass eine zusätzlich zur optischen Anregung an die Struktur angelegte Rückwärtsspannung auch bei einer leichten p-Hin-



**Abbildung 6.14:** Simulation zum Einfluss einer angelegten Rückwärtsspannung auf die Rekombinationsratenverteilung für den Fall einer undotierten aktiven Zone (a) und für den Fall einer leicht p-dotierten aktiven Zone (b) mit einer mit einer Hintergrunddotierkonzentration von  $N_A = 7,5 \times 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^2}$ .

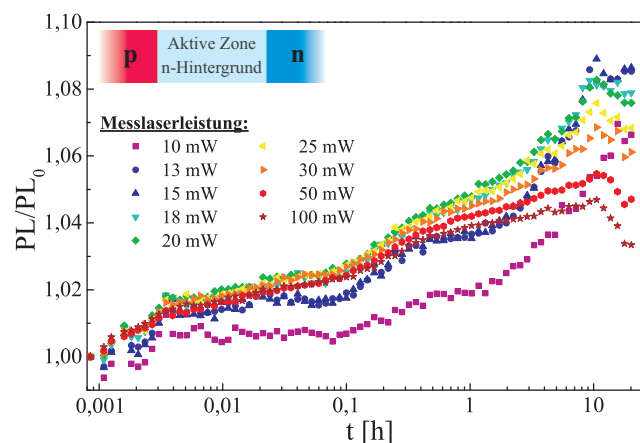
tergrunddotierung von  $N_A = 7,5 \times 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^2}$  der aktiven Zone zu einer Verschiebung der Rekombinationsratenverteilung in Richtung der n-seitigen Quantentöpfe führt (vgl. Abbildung 6.14(b)), ebenso wie beim bereits bekannten Fall einer undotierten aktiven Zone (siehe Abbildung 6.14(a)). Ferner wird deutlich, dass die Spannungen, welche benötigt werden, um für den Fall einer p-Hintergrunddotierung vergleichbare Rekombinationsratenverteilungen zu erzielen wie im undotierten Fall, höher sind, als für die Referenzstruktur ohne angenommene Hintergrunddotierung. Für eine erhöhte n-Hintergrunddotierung zeigen jedoch die Simulationsergebnisse keinen weiteren Einfluss einer zusätzlich angelegten Rückwärtsspannung auf die Rekombinationsratenverteilung, da eine n-Hintergrunddotierung bereits dieselbe Rekombinationsratenverteilung ergibt, wie sie auch unter hohen Rückwärtsspannungen erzeugt werden kann.

Somit würden die mit Hilfe der Simulation erhaltenen Ergebnisse eher darauf hindeuten, dass die Wasserstoffanreicherung der Probe eine p-Hintergrunddotierung der aktiven Zone verursacht hat, da diese mit den experimentell beobachteten Daten aus Abschnitt 6.3.2 besser übereinstimmen. Dort wurde beobachtet, dass zur dominanten Detektion des posi-

tiven Langzeitalterungsmechanismus in wasserstoffreichen Proben *höhere* Rückwärtsspannungen notwendig sind, als dies für die nicht mit Wasserstoff angereicherten Referenzprobe der Fall ist. Eine verstärkte n-Hintergrunddotierung der aktiven Zone würde jedoch gemäß der Simulation bedeuten, dass zur dominanten Detektion des positiven Langzeitalterungsmechanismus in wasserstoffreichen Proben *niedrigere* Rückwärtsspannungen notwendig sind.

Dennoch deuten EBIC-Untersuchungen darauf hin, dass die Wasserstoffanreicherung eine Erhöhung der n-Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone bewirkt. Eine mögliche Erklärung, warum trotz experimentell sichtbarer erhöhter n-Hintergrunddotierung nach der Wasserstoffanreicherung dennoch höhere Rückwärtsspannungen in den wasserstoffreichen Proben zur Detektion des dominanten positiven Alterungsmechanismus nötig sind, könnte sein, dass durch die Wasserstoffanreicherung die elektrischen Kontakte der Probe verschlechtert sind. Dies hätte wiederum zur Folge, dass bereits an den Kontakten eine höhere Spannung abfällt, und somit nur ein geringer Anteil der insgesamt an der Probe angelegten Rückwärtsspannung direkt am pn-Übergang abfällt.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss eine bewusste Hintergrunddotierung der aktiven Zone der LED auf das detektierbare Photoalterungsverhalten der Struktur hat, wurde eine Probe, deren aktive Zone bewusst im Bereich  $N_D \approx 10^{16} \frac{1}{\text{cm}^2}$  mit Te hintergrunddotiert wurde, mit Hilfe der Photoalterungsmethode ohne zusätzlich angelegte Rückwärtsspannung untersucht. Aus allen bisherigen experimentellen Daten der Photoalterungsexperimente unter Rückwärtsspannung und dem Vergleich zu den Simulationsdaten ist zu erwarten, dass sich eine leichte n-Hintergrunddotierung ähnlich auf die Rekombinationsratenverteilung auswirkt, wie eine Reduktion der Anregungslaserintensität oder eine Erhöhung der Rückwärtsspannung. Für diese beiden Effekte konnte in den Kapiteln 4 und 5 gezeigt werden, dass unter solchen Bedingungen eine positive Langzeitalterung das gemessene Alterungsverhalten



**Abbildung 6.15:** Photoalterungsverhalten einer Probe, deren aktive Zone bewusst mit Te hintergrunddotiert wurde. Die Stress- und Messbedingungen entsprechen dabei denen, die für die Referenzprobe aus Abbildung 5.3 verwendet wurden.

ten dominiert. Somit ist zu erwarten, dass auch für den Fall einer n-Hintergrunddotierung der positive Langzeitalterungsmechanismus das beobachtbare Alterungsverhalten dominiert. Abbildung 6.15 zeigt das Photoalterungsverhalten der Probe, deren aktive Zone bewusst n-hintergrunddotiert wurde. Man erkennt in der Tat ein für alle Messlaserleistungen dominierendes positives Langzeitalterungsverhalten zusätzlich zu einer ebenfalls messbaren positiven Anfangsalterung. Außerdem sind die starken Unterschiede im detektierten Alterungsverhalten für verschiedene Messlaserleistungen im Vergleich zur Referenzprobe, deren Alterungsverhalten in Abbildung 5.3 gezeigt war, verschwunden. Der Einfluss eines negativen Alterungsmechanismus ist im Fall einer n-Hintergrunddotierung der aktiven Zone nicht messbar.

## **6.4 Einfluss des Aussetzens der Epitaxie in Wasserstoffplasma auf das elektrische Alterungsverhalten von InGaAlP-LEDs**

Während im vorangegangenen Abschnitt eingehend die Auswirkungen von Wasserstoff einerseits auf die grundlegenden elektrischen und optischen Eigenschaften der untersuchten Strukturen (vgl. Abschnitt 6.2.2) andererseits auf das Photoalterungsverhalten der LED-Strukturen (vgl. Abschnitt 6.3) besprochen wurden, soll im folgenden Abschnitt die Auswirkung der Wasserstoffimplantation auf das elektrische Alterungsverhalten diskutiert werden, wie es fertig prozessierte Leuchtdioden aufweisen. In Kapitel 3 wurde besprochen, dass sich das optisch detektierbare Alterungsverhalten und das im elektrischen Betrieb beobachtbare Alterungsverhalten zwar im Allgemeinen ähneln, dass eine 1:1 Korrelation zwischen den Photoalterungsdaten und den elektrisch gewonnenen Daten jedoch nicht möglich ist. Die Photoalterung ist somit nicht als Methode anzusehen, das spätere Alterungsverhalten im kompletten LED-Chip exakt vorherzusagen. Sie dient vielmehr als supplementäre Methode, welche ermöglicht, die zur Alterung beitragenden Prozesse besser zu verstehen. Letzten Endes ist für die Praxis jedoch das endgültige Alterungsverhalten der fertigen LED-Chips unter elektrischen Bedingungen entscheidend, weshalb in diesem Abschnitt das elektrische Alterungsverhalten eingehend besprochen werden soll.

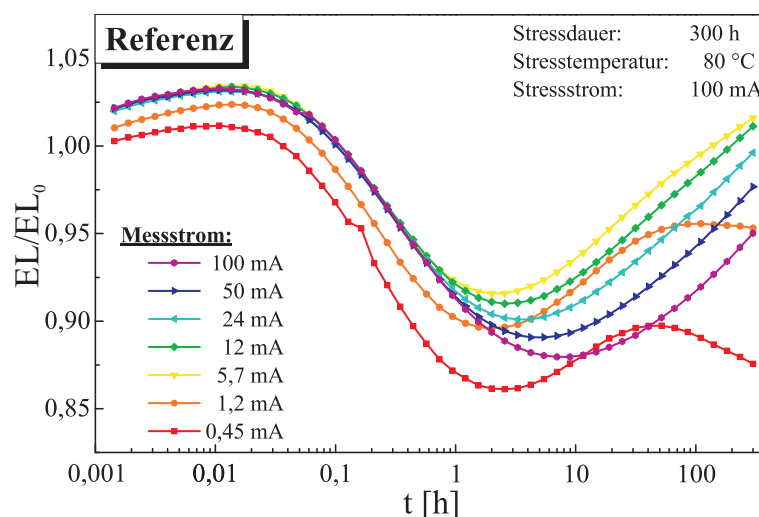
Zur Herstellung der im Folgenden untersuchten Leuchtdioden wurde dieselbe Epitaxiestruktur verwendet, die denselben Wasserstoffplasmabedingungen ausgesetzt war, wie die in den vorangegangenen Kapiteln optisch mit Hilfe der Photoalterung eingehend analysierten Proben. Die verschiedenen Proben wurden in unterschiedlichen Alterungsstadien mit Hilfe von DLTS (**d**eep **l**evel **t**ransient **s**pectroscopy) an der Universität Ulm im Hinblick auf die in der Probe vorliegenden Defekte untersucht, um einen mikroskopischen Einblick zu erhalten, wie sich die Defekte während der Alterung verändern. Eine genauere Beschreibung des Analyseprinzips von DLTS findet sich in Anhang B.



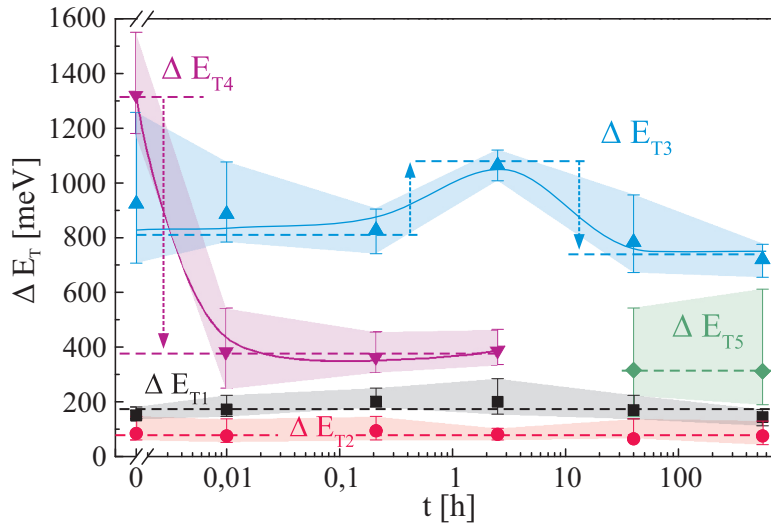
### 6.4.1 Elektrisches Alterungsverhalten und DLTS-Untersuchung der wasserstoffarmen Referenzprobe

Abbildung 6.16 zeigt das typische Alterungsverhalten kurzweiliger InGaAlP-Leuchtdioden im elektrischen Betrieb einer Referenzprobe. Hierbei handelt es sich um die zum kompletten LED-Chip prozessierte Epitaxiestruktur, welche in den vorangegangenen Kapiteln mit Hilfe der Photoalterung eingehend analysiert wurde. Die LEDs wurden in einer Umgebungstemperatur von 80 °C bei einem Belastungsstrom von 100 mA gealtert. Das im Laufe der Alterung veränderliche Elektrolumineszenzsignal wurde für verschiedene Messströme ausgewertet.

Hierbei zeigt sich für hohe und mittlere Messströme zwischen 100 mA und 12 mA das bereits bekannte und diskutierte Zusammenspiel dreier Alterungsmechanismen, welche auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, wie es prinzipiell auch in der Photoalterung erkennbar ist. Die Probe zeigt eine schwache positive Anfangsalterung bis maximal etwa 103 % innerhalb der ersten Betriebsminute. Dieser schließt sich eine Phase der negativen Alterung an, wobei die Lichtleistung abhängig vom betrachteten Messstrom auf bis zu 86 % der zu Beginn des Experiments detektierten Lichtleistung zurückgeht. Im Anschluss an diese negative Alterung folgt erneut ein positiver Alterungsmechanismus und das Elektrolumineszenzsignal nimmt im weiteren Verlauf wieder zu. Zusätzlich zeigt sich bei der Analyse der Alterungskurven im Kleinstrombereich  $\leq 5,7$  mA, dass ab etwa 40 h ein weiterer negativer Langzeitalterungsmechanismus auftaucht, welcher jedoch zu diesen Zeiten für mittlere und hohe Ströme keinen Einfluss auf das Alterungsverhalten der Diode hat. Um einen genaueren Einblick zu erhalten, welche Störstellen die verschiedenen in einer LED sich überlagernden Alterungsmechanismen verursachen, wurde an der Universität



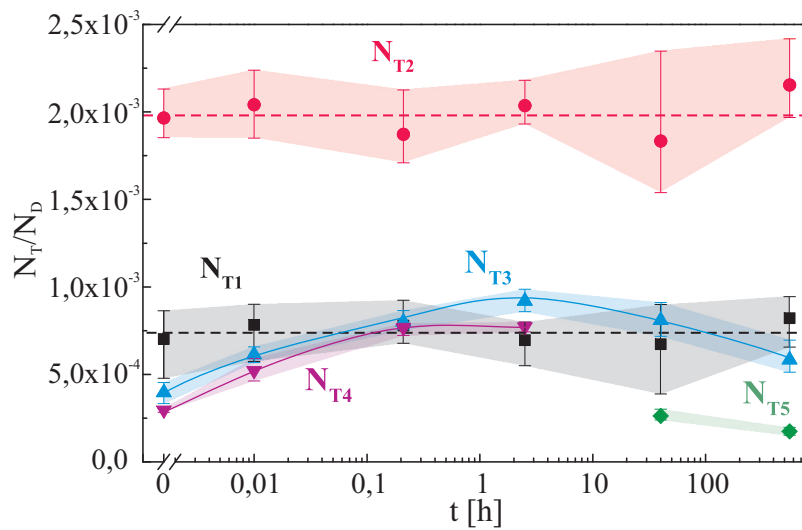
**Abbildung 6.16:** Veränderung des Elektrolumineszenzsignals der Referenzprobe ohne Wasserstoffanreicherung über die Zeit für verschiedene Messströme.



**Abbildung 6.17:** Energieabstand der Störstellen  $\Delta E_T$  vom Leitungsband in Abhängigkeit von der Alterungszeit für die nicht mit Wasserstoff angereicherte Referenzprobe. Die Messungen wurden an der Universität Ulm durchgeführt. Die eingezeichneten Linien dienen der besseren Übersicht.

Ulm in der Arbeitsgruppe von Apl. Prof. Dr. Klaus Thonke durch Dieter Popp eine Untersuchung von Leuchtdioden in verschiedenen Alterungsstadien mittels DLTS durchgeführt. Die Abbildungen 6.17 und 6.18 zeigen die Resultate dieser DLTS-Studie. Dabei ist in Abbildung 6.17 der Abstand der verschiedenen in der Probe vorhandenen Störstellen vom Leitungsband in Abhängigkeit von der Alterungszeit dargestellt und in Abbildung 6.18 die relative Veränderung ihrer Anzahl in Abhängigkeit von der Alterungszeit. Da die n-Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone der LED-Struktur wesentlich geringer ist als die Dotierkonzentration in der p-Confinementschicht, breitet sich die Raumladungszone bevorzugt in Richtung der n-Seite der Diode aus. Somit sind die beobachteten Majoritätsladungsträger in diesem Fall Elektronen. Daraus folgt wiederum, dass die ermittelten Aktivierungsenergien der verschiedenen Störstellen den Energieabstand  $\Delta E_i$  zum Leitungsband darstellen.

Zunächst ist erkennbar, dass für die Störstellen T1 und T2 sowohl die energetische Konfiguration als auch ihre Anzahl über alle Alterungsstadien hinweg konstant bleibt und mit keinem der beobachtbaren Alterungsmechanismen korreliert. Für die beiden Störstellen T3 und T4 hingegen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Alterungszeit. Beide Störstellen wandeln sich im Verlauf der Alterung sowohl energetisch um und auch ihre Anzahl verändert sich im Laufe der Alterungszeit. So zeigt sich insbesondere für die Störstelle T4, dass sie sich innerhalb der ersten Betriebssekunden energetisch umwandelt. Während für die Störstellentiefe in der ungealterten Referenzprobe  $\Delta E_{T4}(t = 0 \text{ s}) \approx 1320 \text{ meV}$  gilt, beträgt sie nach 36 s nur noch  $\Delta E_{T4}(t = 36 \text{ s}) \approx 385 \text{ meV}$ . Dies deutet darauf hin, dass während der ersten Betriebssekunden der Diode eine Umkonfiguration des vorliegenden



**Abbildung 6.18:** Anzahl der Störstellen  $N_T$  in Abhängigkeit von der Donatorkonzentration  $N_D$  für die nicht mit Wasserstoff angereicherte Referenzprobe für verschiedene Alterungsstadien. Die Messungen wurden an der Universität Ulm durchgeführt. Die eingezeichneten Linien dienen der besseren Übersicht.

Defekts stattfindet und die Störstelle flacher wird. Danach bleibt das Störstellenniveau im weiteren Alterungsverlauf etwa konstant (vgl. Abbildung 6.17). Dieser schnelle Umbau der Störstelle findet auf derselben Zeitskala statt wie die in der Lichtleistung der Diode beobachtbare positive Anfangsalterung, was auf einen Zusammenhang zwischen den beiden Effekten hinweist.

Ferner wird aus der DLTS-Analyse deutlich, dass sich auch die Anzahl der T4-Störstellen während der Alterung verändert, wie in Abbildung 6.18 dargestellt ist. So erkennt man, dass innerhalb der ersten 2,5 h der LED-Alterung die T4-Störstellendichte um etwa einen Faktor 2,5 zunimmt. Im weiteren Alterungsverlauf scheint der Defekt jedoch auszuheilen, so dass nach 40 h die Störstelle T4 nicht mehr nachweisbar ist. Nimmt man an, dass es sich bei der Störstelle T4 um ein nichtstrahlendes Rekombinationszentrum handelt, so steht die anfängliche Zunahme in ihrer Anzahl vermeintlich im Widerspruch zur in der LED beobachteten anfänglichen Verbesserung der Quanteneffizienz, da eine Zunahme an nichtstrahlend wirkenden Defekten eine Abnahme der Quanteneffizienz zur Folge hat. Allerdings kann die Umkonfiguration eines Defekts auch dazu führen, dass sich die Effizienz, mit der er als nichtstrahlendes Zentrum wirkt, verändert. Eine solche Umkonfiguration ist hier erkennbar, so dass es aus einem Vergleich zwischen den DLTS Ergebnissen und dem beobachteten Alterungsverhalten wahrscheinlich erscheint, dass die Umkonfiguration des Defekts während der ersten Betriebssekunden dazu führt, dass seine Wirkung als nichtstrahlendes Rekombinationszentrum verringert wird und dieser Effekt auf die nichtstrahlende Rekombinationsrate größer ist als die ebenfalls beobachtbare anfängliche Zunahme der Defektdichte.

Für den als T3 bezeichneten Defekt zeigt sich ebenfalls eine Korrelation mit dem beobachtbaren Alterungsverhalten der Elektrolumineszenz der Diode. Einerseits ist erneut erkennbar, dass eine Umkonfiguration der Störstelle im Laufe der Alterung stattfindet (vgl. Abbildung 6.17), andererseits nimmt auch die Anzahl dieses Defekts im Alterungsverlauf zunächst um etwa einen Faktor 2,2 zu und erreicht nach etwa 2,5 h sein Maximum. Im weiteren Verlauf nimmt die Anzahl der Störstellen vom Typ T3 erneut ab und die Defekte heilen aus. Die Defekte vom Typ T3 erreichen ihre maximale Dichte nach 2,5 h, was insbesondere mit dem Minimum in der während der Alterung beobachtbaren Veränderung der Elektrolumineszenz korreliert. Ähnlich zur Störstelle T4 ist auch beim Defekt T3 eine Umkonfiguration während der Alterung erkennbar, allerdings wird in diesem Fall die Störstellentiefe nicht wie bei T4 verringert, sondern erhöht sich während der ersten 2,5 h zunächst auf einen Maximalwert von  $\Delta E_{T3}(t = 2,5 \text{ h}) \approx 1063 \text{ meV}$ . Da die maximale Tiefe der Störstelle nach 2,5 h erreicht wird, und im weiteren Alterungsverlauf erneut abnimmt, lässt sich vermuten, dass durch diese Veränderung der Störstellentiefe der Effekt, den die ebenfalls beobachtbare Zunahme der Störstellendichte auf die nichtstrahlende Rekombinationsrate ausübt, weiter verstärkt wird und beide Effekte insgesamt zur Abnahme der Quanteneffizienz nach 2,5 h beitragen. Im weiteren Verlauf wandelt sich die T3-Störstelle erneut energetisch um und bleibt ab 40 h etwa konstant.

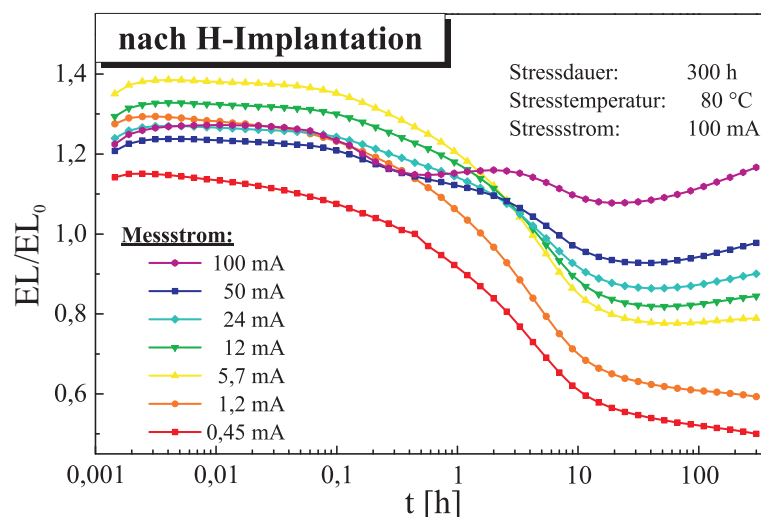
Eine weitere Auffälligkeit ist das Auftreten einer zusätzlichen Störstelle T5 ab etwa 40 h Alterungsdauer mit einer Tiefe von  $\Delta E_{T5} \approx 310 \text{ meV}$ . Betrachtet man erneut das elektrische Alterungsverhalten der Diode für unterschiedliche Messströme (Abbildung 6.16) so fällt auf, dass ab demselben Zeitpunkt im Kleinstromalterungsverhalten für Messströme  $< 5,7 \text{ mA}$  das Alterungsverhalten von einem zusätzlichen negativen Langzeitalterungsmechanismus beeinflusst wird. Durch das gleichzeitige Auftauchen eines zusätzlichen Alterungsmechanismus und einer zusätzlichen Störstelle liegt die Vermutung nahe, dass beide Effekte miteinander korrelieren, dass also die Störstelle T5 als Ursache für den im Kleinstrombereich ab 40 h zusätzlich beobachtbaren Alterungsmechanismus gesehen werden kann. Für höhere Ströme scheint dieser Alterungsmechanismus jedoch nicht ins Gewicht zu fallen.

Des Weiteren wurde im Zuge der DLTS-Untersuchungen das Dotierprofil über die Spannungsabhängigkeit der Kapazität der Dioden zu verschiedenen Alterungsstadien betrachtet, wobei keine Veränderung des Dotierprofils festgestellt werden konnte. Dies deckt sich mit einer vorangegangenen Studie bezüglich der Alterung von InGaAlP-Leuchtdioden an altern LED-Strukturen von OSRAM Opto Semiconductors, in denen ebenfalls keine Diffusion der Dotanden während des Alterungsprozesses nachgewiesen werden konnte [32]. Insbesondere bestätigen die Ergebnisse der DLTS-Untersuchung das in Kapitel 4 angenommene Modell, dass die Ursache des beobachtbaren Alterungsverhalten in simultan ablaufenden Umkonfigurations-, Wachstums- und Ausheilprozessen verschiedener in der Probe vorliegender Defektarten liegt.

### 6.4.2 Elektrisches Alterungsverhalten und DLTS-Untersuchung der wasserstoffreichen Probe

Wie in Abschnitt 6.2.2 besprochen, wurden die Wafer aus demselben Epitaxielauf wie die der Referenzprobe teilweise im Anschluss einem zusätzlichen Wasserstoffplasma ausgesetzt. Dass ein solches Einbringen von Wasserstoff Auswirkungen auf das beobachtbare Photoalterungsverhalten an der Epitaxiestruktur hat, wurde in Abschnitt 6.3 gezeigt. Inwiefern zusätzlich eingebrachter Wasserstoff auch Auswirkungen auf das elektrische Alterungsverhalten der fertigen Leuchtdioden hat, kann damit noch nicht beurteilt werden, da das Photoalterungsverhalten nicht 1:1 mit dem elektrischen Alterungsverhalten korreliert. Des Weiteren erfährt die Halbleiterstruktur während der Chipprozessierung zahlreiche Sinter- und Temperschritte, wodurch theoretisch denkbar wäre, dass der in die Epitaxiestruktur eingebrachte Wasserstoff durch die erhöhten Temperaturen bei verschiedenen Prozessierungsschritten wieder aus dem Halbleiterkristall effundiert.

Abbildung 6.19 zeigt nun das elektrische Alterungsverhalten, wie es solche mit Wasserstoff angereicherten LED-Chips aufweisen. Es zeigt sich im Experiment, dass die beiden Proben, die mit unterschiedlicher Leistung des zur Implantation verwendeten LF-Wechselfeldes behandelt wurden, sich in ihrem Alterungsverhalten im elektrischen Betrieb nicht signifikant unterscheiden, obwohl das in Abschnitt 6.3 besprochene Photoalterungsverhalten auf Epitaxieebene deutliche Unterschiede aufweist. Daher wird hier nur der Fall für die mit niedriger LF-Leistung implantierten Probe besprochen. Es ist klar zu erkennen, dass der zusätzlich in der Probe vorliegende Wasserstoff das elektrische Alterungsverhalten der Leuchtdioden stark beeinflusst. Zunächst fällt hierbei auf, dass die positive

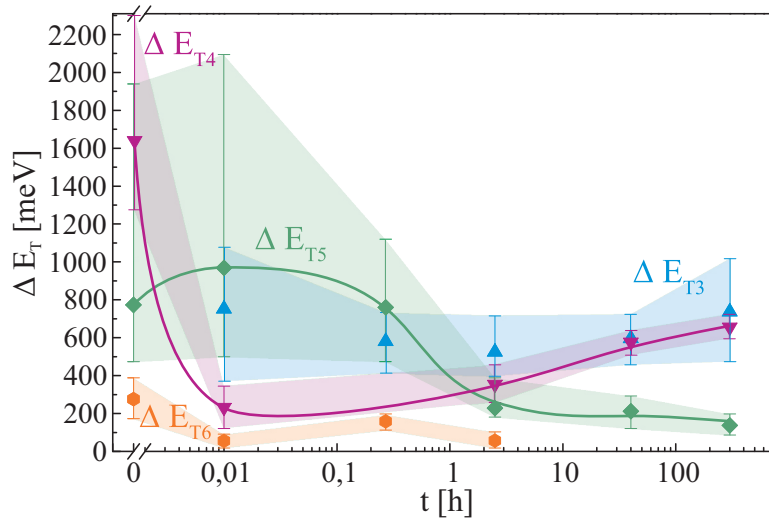


**Abbildung 6.19:** Veränderung des Elektrolumineszenzsignals der Probe nach zusätzlicher Wasserstoffimplantation über die Zeit für verschiedene Messströme. Die Alterungsbedingungen sind identisch mit denen der in Abbildung 6.16 dargestellten Referenzprobe.

Anfangsalterung insgesamt für alle zur Untersuchung verwendeten Messströme nach der Wasserstoffimplantation stark erhöht ist und bis zu 40 % beträgt. Diese stark verstärkte positive Anfangsalterung führt dazu, dass der zeitlich langsamer ablaufende negative Alterungsmechanismus im Vergleich zur Referenzprobe erst später das insgesamt beobachtbare Alterungsverhalten dominiert und das Minimum in der zeitlichen Änderung der relativen Elektrolumineszenz erst nach etwa zehnmal längerer Alterungszeit durchlaufen wird. Dennoch ist auch die negative Alterungskomponente im Vergleich zur Referenzprobe für Messströme  $\leq 12$  mA stark verstärkt ausgeprägt. Für Messströme  $> 12$  mA wird das Alterungsverhalten nach der Wasserstoffanreicherung jedoch nicht verstärkt durch den negativen Alterungsmechanismus beeinflusst. Der positive Langzeitalterungsmechanismus ist nach der Wasserstoffimplantation, ähnlich wie in Abschnitt 6.3 in der Photoalterung gesehen, kaum mehr erkennbar.

Um einen besseren Einblick zu bekommen, wie sich die Wasserstoffanreicherung auf die in der Probe vorliegenden Defekte auswirkt, wurden auch wasserstoffreiche Dioden zu verschiedenen Alterungsstadien mit Hilfe von DLTS an der Universität Ulm untersucht. Dabei zeigt sich, dass die in der wasserstoffarmen Referenzprobe gefundenen Störstellen T1-T5 auch in der wasserstoffangereicherten Probe nach wie vor vorhanden sind. Zusätzlich zu den bereits bekannten Störstellen weist die mit Wasserstoff angereicherte Probe einen weiteren Defekt T6 auf, welcher in der wasserstoffarmen Referenzprobe (vgl. Abbildung 6.17) nicht erkennbar war. Abbildung 6.20 und Abbildung 6.21 zeigen die energetische Konfiguration bzw. die Anzahl der unterschiedlichen in der wasserstoffreichen Probe vorliegenden Störstellen zu verschiedenen Alterungsstadien. Zur besseren Übersicht wurden die Störstellen T1 und T2 nicht in die Graphen aufgenommen, da sich bereits bei der DLTS-Analyse der Referenzprobe zeigte, dass diese beiden Störstellen weder ihre energetische Konfiguration noch ihre Anzahl während der Alterung signifikant verändern. Dieses Verhalten bestätigt sich auch an der wasserstoffangereicherten Probe. Insbesondere wirkt sich auch die Wasserstoffimplantation selbst nicht wesentlich auf die Konfiguration dieser Störstellen aus.

Man erkennt, dass die Störstelle T4 ein sehr ähnliches Verhalten aufweist, wie es bereits während der Alterung der wasserstoffarmen Referenzprobe gesehen werden konnte. Auch in der mit Wasserstoff angereicherten Probe wandelt sich diese Störstelle innerhalb der ersten Betriebssekunden sehr schnell energetisch um. Während sie vor Beginn des Alterungsexperiments noch eine Tiefe von  $\Delta E_{T4}(t = 0 \text{ s}) \approx 1639 \text{ meV}$  aufweist, beträgt ihr Energieabstand zum Leitungsband nach 36 s nur noch etwa 232 meV. Dies korreliert erneut mit der in der Lichtleistung der wasserstoffreichen Diode beobachtbaren starken positiven Sekundenalterung. Im weiteren Alterungsverlauf wandelt sich dieser Defekt derart um, dass sein Energieniveau wieder tiefer in der Bandlücke liegt. Nach 300 h Alterung weist die Störstelle T4 eine Tiefe von etwa 656 meV auf. Auch die Anzahl  $N_{T4}$  der Störstelle nimmt im Laufe der Alterung um etwa einen Faktor 2,8 zu (vgl. Abbildung 6.21) und

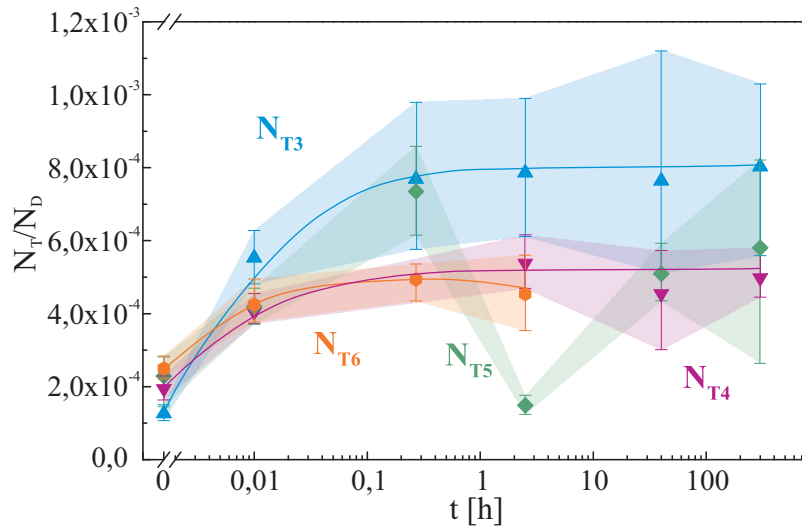


**Abbildung 6.20:** Energieabstand  $\Delta E_T$  der Störstellen vom Leitungsband in Abhängigkeit von der Alterungszeit für die mit Wasserstoff angereicherte Probe. Die Messungen wurden an der Universität Ulm durchgeführt. Die eingezeichneten Linien dienen der besseren Orientierung. Die Störstellen T1 und T2 werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

erreicht nach etwa 2,5 h ein Maximum. Im weiteren Alterungsverlauf nimmt die Anzahl  $N_{T4}$  der Störstelle wieder ab. Ein ähnliches Verhalten konnte für diesen Defekt bereits bei der wasserstoffarmen Referenzprobe beobachtet werden. Dort konnte diese Störstelle jedoch für Alterungszeiten  $> 2$  h nicht mehr in den Proben nachgewiesen werden, während sie hier in der wasserstoffangereicherten Probe bis zum Ende des Alterungsexperiments nachgewiesen werden kann.

Ebenso wie die wasserstoffarme Referenzprobe weist auch die mit Wasserstoff implantierte Probe den Defekttyp T3 auf, wobei auch dessen Anzahl  $N_{T3}$  im Laufe des Alterungsexperiments um etwa einen Faktor 1,4 zunimmt (vgl. Abbildung 6.21). Eine Reduktion der Defektanzahl  $N_{T3}$  für lange Alterungszeiten, wie sie für die Referenzprobe beobachtet werden konnte, ist in der wasserstoffreichen Probe jedoch nicht erkennbar. Zusätzlich bewirkt die Wasserstoffanreicherung, dass sich der Defekt während der Alterung im Vergleich zur wasserstoffarmen Referenzprobe energetisch anders umkonfiguriert. Während in der Referenzprobe eine Zunahme der Störstellentiefe  $\Delta E_{T3}$  und eine daran anschließende erneute Abnahme im Verlauf der Alterung beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 6.17), zeigt sich in der wasserstoffreichen Probe kein signifikantes Umkonfigurationsverhalten. Die Störstelle besitzt während des gesamten Alterungsverlaufs der Diode ein Energieniveau von  $\Delta E_{T3} \approx 640$  meV (vgl. Abbildung 6.20).

Ferner liegt in der mit Wasserstoff implantierten Probe die Störstelle T5 vor, die ebenfalls bereits in der Referenzprobe detektiert werden konnte. Obwohl dieser Defekt in der Referenzprobe erst für Alterungszeiten  $\geq 40$  h sichtbar wird (vgl. Abschnitt 6.4.1), ist er in der wasserstoffreichen Probe bereits ab Beginn des Alterungsexperiments in allen Pro-



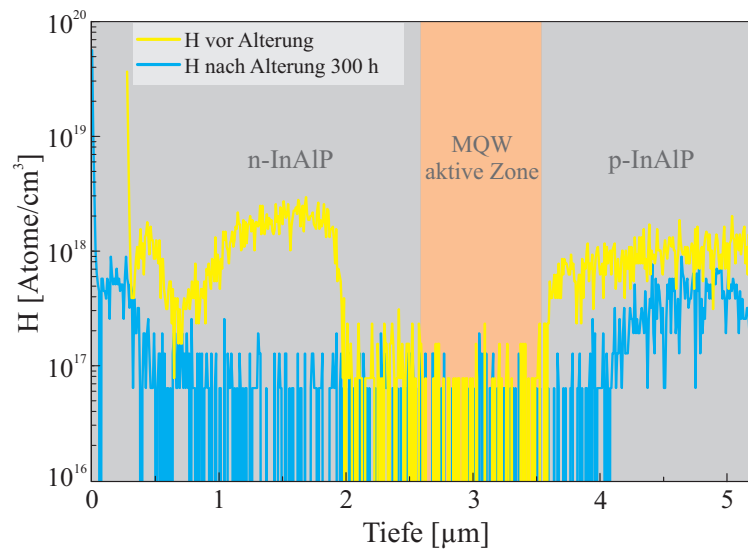
**Abbildung 6.21:** Anzahl der Störstellen  $N_T$  in Abhängigkeit von der Donatorkonzentration  $N_D$  für die mit Wasserstoff angereicherte Probe für verschiedene Alterungsstadien. Die Messungen wurden an der Universität Ulm durchgeführt. Die eingezeichneten Linien dienen der besseren Orientierung. Die Störstellen T1 und T2 werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

ben messbar. Während der Defekt in den ersten Stunden des Alterungsexperiments ein Energieniveau, das tief in der Bandlücke des Halbleiters liegt ( $\Delta E_{T5}(t = 0 \text{ s}) \approx 773 \text{ meV}$ ), besitzt, wandelt er sich im weiteren Verlauf der Alterung in eine flache Störstelle mit einem Abstand von  $\Delta E_{T5}(t = 300 \text{ h}) \approx 128 \text{ meV}$  zum Leitungsband um (vgl. Abbildung 6.20). Bezüglich der Anzahl der Störstellen diesen Typs kann jedoch kein klarer Trend erkannt werden, wie in Abbildung 6.21 gesehen werden kann.

Der Defekt T6 taucht in der wasserstoffangereicherten Probe neu auf und war in der Referenzprobe nicht messbar, was die Vermutung nahe legt, dass er direkt mit dem Einbau von Wasserstoff verknüpft ist. Er weist einen relativ geringen Energieabstand zum Leitungsband auf (vgl. Abbildung 6.20) und seine Anzahl nimmt innerhalb der ersten Stunden des Degradationsexperiments zu, wie in Abbildung 6.21 dargestellt ist. Für Proben, welche länger als 40 h gealtert wurden, kann der Defekt T6 nicht mehr nachgewiesen werden.

Eine SIMS-Analyse eines mit Wasserstoff angereicherten Chips, der nicht gealtert wurde, sowie eines mit Wasserstoff angereicherten Chips, welcher für 300 h unter den zuvor beschriebenen Bedingungen gealtert wurde, zeigt, dass der zusätzlich eingebrachte Wasserstoff während des elektrischen Betriebes größtenteils aus dem LED-Chip effundiert, wie in Abbildung 6.22 dargestellt ist. Lediglich auf der p-Seite der Diode ist nach 300 h Alterung noch ein erhöhter Wasserstoffanteil zu erkennen. Wird davon ausgegangen, dass die Störstelle T6 direkt durch die Anwesenheit von Wasserstoff in der Probe verursacht wird, so erklärt dies, warum diese Störstelle für lange Alterungszeiten nicht mehr länger in den Proben nachgewiesen werden kann.





**Abbildung 6.22:** Wasserstoffprofil eines ungealterten LED-Chips und eines gealterten LED-Chips (SIMS-Messungen durchgeführt von RTG Mikroanalyse GmbH, Berlin).

Für die übrigen Störstellen T1-T5 kann ein direkter Zusammenhang zum Wasserstoffgehalt in der Probe nicht ohne weiteres gezogen werden. Die Defekte T1, T2 und T4 scheinen nicht direkt mit dem Wasserstoffgehalt in der Probe zusammenzuhängen, da sie durch die zusätzliche Wasserstoffanreicherung im Wesentlichen nicht beeinflusst werden. Wu et al. [85] konnten in Te-dotierten InAlP-Schichten Störstellen mit geringer Aktivierungsenergie nachweisen, ähnlich zu den in dieser Arbeit gefundenen Störstellen T1 und T2, die sie Kristalldefekten zuschrieben, welche in irgendeiner Form mit der Te-Dotierung zusammenhängen. Da in der hier vorliegenden Arbeit ebenfalls bevorzugt die Te-dotierte Seite der LED zum DLTS-Signal beiträgt und diese Defekte sowohl von der Wasserstoffanreicherung als auch durch den Betrieb der LED unbeeinflusst bleiben, ist es denkbar, dass es sich bei den Defekten T1 und T2 ebenfalls um solche Defekte, welche mit der Te-Dotierung in Verbindung stehen, handelt, zumal das aus Kapazitäts-Spannungs-Messungen ermittelte Dotierprofil der untersuchten Dioden keine Abhängigkeit von der Alterungszeit der Diode zeigt.

Beim Defekt T3 handelt es sich möglicherweise um eine Phosphorvakanz [38, 86] oder um einen ausgedehnten Defektkomplex unter Phosphorbeteiligung [87]. Ebenso könnte auch T5 ein Energielevel, das durch einen ausgedehnten Phosphorkomplex verursacht wird, darstellen. Lim et al. [87] konnten einerseits zeigen, dass ausgedehnte Defektkomplexe verschiedene Konfigurationen einnehmen können und andererseits diese Komplexe vom III/V-Gasdurchfluss-Verhältnis während des Wachstums abhängen. Erste Versuche an den hier betrachteten Strukturen deuten ebenfalls an, dass die Gasdurchflussrate während des Wachstums und des Abkühlens der Probe einen signifikanten Einfluss auf das beobachtbare Alterungsverhalten nehmen kann, wobei für ein genaueres Verständnis dieses Phänomens

noch weitere Analysen notwendig sind. Bei einem Vergleich der während der Alterung stattfindenden Entwicklung der Störstellen T3 und T5 ist zu erkennen, dass diese durch das Vorliegen von Wasserstoff beeinflusst wird. Dass das Einbringen von Wasserstoff verschiedene Konfigurationen eines Defektkomplexes auf unterschiedliche Art und Weise beeinflussen kann, konnte durch Gorbylev et al. [52] an Si-dotierten InGaAlP-Strukturen gezeigt werden. Ebenso demonstrierten die Autoren, dass thermisches Annealing Defektkomplexe, die mit Wasserstoff modifiziert wurden, wieder umzukonfigurieren vermag [52]. Auch für die hier detektierten Störstellen T3 und T5 zeigt sich, dass sowohl das Einbringen von Wasserstoff als auch die aufgrund des elektrischen Betriebs stattfindenden Annealingprozesse ihre Konfiguration beeinflussen. Daher wird vermutet, dass es sich bei den durch Gorbylev et al. [52] und den hier beobachteten durch Wasserstoff beeinflussten Umkonfigurationsprozessen um ähnliche Effekte handelt.

Die Störstelle T4 wird durch die Wasserstoffanreicherung nicht stark beeinflusst, zeigt jedoch ausgeprägte Umkonfigurationsprozesse während der Alterung der LED. Möglicherweise handelt es sich hierbei auch um einen Wasserstoff-Störstellen-Komplex, jedoch um einen durch das MOVPE-Wachstum der Probe bedingten und nicht durch das nachträgliche Aussetzen der Probe in ein Plasma beeinflussbaren Prozess. Es ist nicht auszuschließen, dass sich die Konfigurationen von Wasserstoff, der während des MOVPE-Wachstums in die Probe gelangt, und solchem, der nachträglich über das Plasma eingebracht wird, unterscheiden. So lässt sich im elektrischen Alterungsverhalten der LED zwar eine stark erhöhte positive Anfangsalterung feststellen, allerdings unterscheiden sich die in den Referenzproben und den wasserstoffreichen Proben detektierten Konfigurationen der Störstelle T4, die mit der positiven Anfangsalterung in Verbindung zu stehen scheint, kaum. Es ist denkbar, dass die stark erhöhte positive Anfangsalterung, die in der wasserstoffreichen Probe beobachtet werden kann, durch einen weiteren Effekt, der nicht mit einer wasserstoffbedingten Veränderung der Störstellenkonfiguration einhergeht, überlagert ist. So deuten verschiedene weitere Messungen darauf hin, dass die Wasserstoffanreicherung eine Verschlechterung der elektrischen Kontakte der Diode bewirkt. Dieser schlechte Kontaktwiderstand verbessert sich innerhalb der ersten Betriebssekunden durch die Strominjektion, was sich auch an einer beobachtbaren starken Reduktion der an der Diode abfallenden Spannung während den ersten Betriebssekunden zeigt. Dies könnte ebenfalls eine Erklärung für die stark verstärkte positive Anfangsalterung nach der Wasserstoffanreicherung sein, die unabhängig vom schnellen Umkonfigurationsprozess der Störstelle T4 ist und diesen überlagert.

Insgesamt zeigen die DLTS-Untersuchungen, dass das zusätzliche Einbringen von Wasserstoff in die Struktur bestimmte Defekte und damit auch das Alterungsverhalten der LED-Struktur beeinflusst, wohingegen der mit Hilfe des Plasmas eingebrachte Wasserstoff auf andere in der Probe vorliegende Defekte keine Auswirkungen hat. Die genaue Defektkonfiguration kann mit Hilfe dieser Versuche nicht ermittelt werden. Insbesondere sind die

untersuchten kompletten LED-Strukturen zu komplex, als dass die vorliegenden Defekte genauer analysiert werden könnten. NMR-Spektroskopie-Untersuchungen durch Prof. Dr. Leo van Wüllen an der Universität Augsburg an einfacheren mit Wasserstoff angereicherten Teststrukturen könnten weitere Informationen über die mikroskopische Zusammensetzung der durch Wasserstoff modifizierten Defekte liefern. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liegen zum jetzigen Zeitpunkt jedoch noch nicht vor.

## 6.5 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass das Aussetzen einer LED-Struktur in ein Wasserstoffplasma das detektierbare Alterungsverhalten signifikant beeinflusst. Hierfür wurden die Auswirkungen des nachträglichen Aussetzens einer Epitaxiestruktur in ein Wasserstoffplasma auf die elektrischen, optischen und Alterungseigenschaften der Struktur untersucht. Dabei wird deutlich, dass der Wasserstoffeinbau in die Probe stark mit dem Dotierprofil der Struktur korreliert und der Wasserstoffgehalt in dotierten Bereichen der Diode deutlich höher ist als in undotierten Bereichen. Über Hallmessungen konnte gezeigt werden, dass der dominante Einfluss, den der mit Hilfe eines Plasmas in die Probe eingebrachte Wasserstoff auf die elektrischen Eigenschaften des Kristalls hat, jedoch nicht Dotandenpassivierung, sondern eine Reduktion der Ladungsträgerbeweglichkeit ist. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die bevorzugte Konfiguration, mit der sich der über das Plasma eingebrachte Wasserstoff in die hier vorliegenden Kristallstrukturen einbaut, auf Zwischengitterplätzen zu suchen ist. Der Zusammenhang mit dem Dotierprofil lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass das Kristallgitter in hochdotierten Bereichen gestört ist, und somit der Einbau auf Zwischengitterplätze in diesen Bereichen effizienter geschieht als in undotierten Bereichen. Ergebnisse einer EBIC-Untersuchung an einer wasserstoffarmen und einer wasserstoffangereicherten Probe deuten darauf hin, dass ein geringer Anteil des zusätzlich eingebrachten Wasserstoffs in einer Konfiguration vorliegt, die eine Veränderung der Dotierkonzentration bewirkt. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass der eingebrachte Wasserstoff eine verstärkte n-Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone der LED bewirkt, da sich der pn-Übergang nach der Wasserstoffanreicherung weiter in Richtung der p-Seite der Diode verschiebt.

Mittels der Photoalterungsmethode konnte gesehen werden, dass das Einbringen von Wasserstoff das detektierbare Alterungsverhalten für den Fall ohne zusätzlich angelegter Rückwärtsspannung deutlich verändert. Die Untersuchung der wasserstoffangereicherten Probe mit Hilfe der Photoalterungstechnik unter Rückwärtsspannung zeigt jedoch, dass der positive Langzeitalterungsmechanismus durch die Wasserstoffanreicherung unbeeinflusst ist und unter geeigneten Messbedingungen auch in der wasserstoffreichen Probe detektiert werden kann. Als mögliche Erklärung dieser experimentellen Beobachtung könnte eine wasserstoffbedingte Veränderung der Hintergrunddotierung der aktiven Zone der LED dienen.

Eine solche Veränderung der Hintergrunddotierung der aktiven Zone bewirkt gemäß den durchgeführten Simulationen eine Veränderung der Rekombinationsratenverteilung unter optischer Anregung. Eine solche Veränderung der Rekombinationsratenverteilung führt dazu, dass die sich überlagernden Alterungsmechanismen nach der Wasserstoffimplantation mit vollkommen anderen Gewichtungen detektiert werden als in der wasserstoffarmen Referenzprobe. Dies könnte das stark veränderte beobachtbare Alterungsverhalten nach der Wasserstoffanreicherung erklären. Eine zusätzlich zur Laseranregung angelegte Rückwärtsspannung bewirkt jedoch, dass sich die in der aktiven Zone der wasserstoffreichen Probe vorliegende Rekombinationsratenverteilung wieder der Verteilung annähert, wie sie unter hohen Rückwärtsspannungen auch in der wasserstoffarmen Referenzprobe vorliegt. Dies könnte erklären, warum für beide Proben in der Photoalterung unter hoher Messrückwärtsspannung wieder dieselben Alterungsmechanismen dominant detektiert werden können.

Aus den experimentellen Analysen mit Hilfe der Photoalterung unter Rückwärtsspannung und den Interpretationen würde eine durch die Wasserstoffimplantation hervorgerufene p-Hintergrunddotierung der aktiven Zone eine mögliche Erklärung für das nach der Wasserstoffanreicherung veränderte Alterungsverhalten liefern. Über eine EBIC-Untersuchung zeigt sich jedoch experimentell eine Verschiebung des pn-Übergangs in Richtung der p-Seite der Diode nach der Wasserstoffanreicherung, was auf eine erhöhte n-Hintergrunddotierung der Diode nach der Wasserstoffimplantation hindeutet. Über die Gründe, warum die bisherigen Ergebnisse, die aus dem Vergleich zwischen den Experimenten und der Simulation gewonnen wurden, nicht im Einklang mit den EBIC-Messungen stehen, kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Erste Messergebnisse deuten darauf hin, dass die Wasserstoffanreicherung eine zusätzliche Verschlechterung der elektrischen Kontakte bewirkt. Eine solche Kontaktverschlechterung hat wiederum zur Folge, dass im Vergleich zur Referenzprobe bei der wasserstoffangereicherten Probe bereits an den elektrischen Kontakten eine höhere Spannung abfällt. Dies kann unter Umständen dazu führen, dass die Spannung, welche effektiv am pn-Übergang der wasserstoffreichen Probe abfällt sogar kleiner ist, als im Falle der Referenzprobe. Dies könnte erklären warum insgesamt die Spannungen, welche nach der Wasserstoffanreicherung benötigt werden, um mit Hilfe der Photoalterung unter Rückwärtsspannung dieselben Alterungsmechanismen zu detektieren wie in der wasserstoffarmen Referenzprobe, höher sind, da wegen einer Kontakwiderstandserhöhung die effektiv am pn-Übergang abfallende Spannung geringer ist.

Außerdem wurde das elektrische Alterungsverhalten der wasserstoffarmen Referenzprobe mit dem der wasserstoffangereicherten Probe verglichen. Auch hier konnte gezeigt werden, dass der eingebrachte Wasserstoff das beobachtbare Alterungsverhalten der Lichtleistung der Diode im elektrischen Betrieb signifikant beeinflusst. Besonders auffällig hierbei ist, dass sich im elektrischen Betrieb eine stark erhöhte positive Sekundenalterung der wasserstoffangereicherten Dioden zeigt, ähnlich wie es bereits anhand des Photoalterungsver-

haltens an der zugrunde liegenden Epitaxiestruktur gesehen werden konnte. Die positive Langzeitalterungskomponente ist im elektrischen Betrieb der Diode nach der Wasserstoffanreicherung kaum mehr erkennbar.

Um einen weiteren Einblick in die während der Alterung ablaufenden Defektumkonfigurationsprozesse zu bekommen und inwiefern eine Wasserstoffimplantation die in der Probe vorliegenden Defekte beeinflusst, wurden in der Arbeitsgruppe um Apl. Prof. Dr. Klaus Thonke durch Dieter Popp DLTS-Untersuchungen an wasserstoffarmen und wasserstoffreichen Proben zu verschiedenen Alterungsstadien durchgeführt. Dabei konnten mehrere verschiedene Defekttypen in den jeweiligen Proben bestimmt werden. Es zeigt sich des Weiteren, dass sich für die unterschiedlichen Defekttypen während der Alterung der Probe sowohl ihre energetische Konfiguration als auch ihre Anzahl verändert. Dies bestätigt im Wesentlichen die in Kapitel 4 aufgestellte These, dass mehrkomponentiges Defektwachstum bzw. -umkonfiguration für komplexes Alterungsverhalten verantwortlich ist. Ein Vergleich der detektierten Defekte in der wasserstoffarmen und wasserstoffreichen Probe zeigt, dass sich die zusätzliche Wasserstoffanreicherung auf bestimmte in der Probe vorliegende Defekte auswirkt, wohingegen andere Störstellen unbeeinflusst bleiben. Ferner wird durch das Aussetzen der Epitaxie in ein Wasserstoffplasma ein zusätzlicher Defekt in der LED-Struktur verursacht, der in der wasserstoffarmen Referenzprobe nicht detektiert werden kann. Die genaue mikroskopische Zusammensetzung der beobachteten Defekte kann mit Hilfe dieser Methode nicht ermittelt werden. Aus einem Vergleich der ermittelten Energieniveaus der unterschiedlichen Störstellen mit früheren Publikationen wird davon ausgegangen, dass es sich bei den in dieser Arbeit gefundenen Defekte zum einen um Störstellen handelt, die mit der Te-Dotierung der Diode zusammenhängen, zum anderen um solche, die durch Phosphorvakanzten bedingt werden. Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass für den Fall, dass es sich um ausgedehntere Defektkomplexe handelt, auch verschiedene Störstellenniveaus durch denselben Defektkomplex verursacht werden können. Um einen weiteren Einblick in die mikroskopische Zusammensetzung insbesondere der mit Wasserstoff in Verbindung stehenden Defekte zu erhalten, sollen einfache mit Wasserstoff angereicherte Teststrukturen mit Hilfe von Festkörper-NMR an der Universität Augsburg durch Prof. Dr. Leo van Wüllen untersucht werden.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Folgerungen

Neben einer permanenten Steigerung und Erhöhung der Effizienz von Leuchtdioden, ist ein zentrales Entwicklungsziel immer auch eine Verbesserung ihrer Lebensdauer und ihrer Lichtausbeutestabilität während mehrerer tausend Betriebsstunden. Um eine solche Verbesserung der Stabilität zu erreichen, ist es essentiell notwendig, dass die physikalischen Ursachen verschiedener zur Gesamalterung beitragender Mechanismen besser verstanden werden. Insbesondere, wenn sich eine Reihe von verschiedenen Alterungsmechanismen überlagern und sich teilweise gegenseitig aufheben, muss zunächst versucht werden, die verschiedenen Alterungsprozesse voneinander zu separieren und die Ursache der jeweiligen Mechanismen aufzuspüren. Aufgrund der Komplexität der Halbleiterstruktur an sich und des darauf aufbauenden ebenso komplizierten Chipprozessierungsverfahrens, sind die möglichen Ursachen, Quellen und Einflussparameter für das insgesamt beobachtbare Alterungsverhalten zahlreich.

Die in dieser Arbeit angewandte kontaktlose Photoalterungstechnik bietet die Möglichkeit, Alterungsmechanismen direkt auf Waferebene nach dem epitaktischen Wachstum der LED-Struktur zu untersuchen. Dies bietet einerseits die Gelegenheit eines schnellen Feedbacks bezüglich der Qualität der Epitaxie, andererseits kann hierdurch zwischen Alterungsmechanismen, die ihren Ursprung im Halbleiter haben und Alterungsphänomenen die aufgrund des Chipherstellungsprozesses hinzukommen, unterschieden werden. Die mit Hilfe dieser Technik durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Hauptursache des komplexen Alterungsverhaltens bereits in der reinen Halbleiterstruktur liegen und in einer Überlagerung verschiedener Defektwachstums-, -ausheil- und umkonfigurationsprozessen zu suchen sind. Diese Defektevolutionsmechanismen werden durch Ladungsträgerrekombination im Halbleiter ausgelöst.

Ferner wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, das die komplexe Abhängigkeit der beobachtbaren Defektevolutionsmechanismen sowohl von den Stressbedingungen als auch von den Messbedingungen für die optische Photoalterungstechnik qualitativ beschreibt. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass aufgrund einer anregungslaserleistungsabhängigen inhomogenen Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone der LED verschiedene Defekttypen, die ihrerseits wiederum inhomogen in der LED-

Struktur verteilt sind, für verschiedene Laserleistungen unterschiedlich stark detektiert werden. Um dieses Modell experimentell überprüfen zu können, wurde die ursprünglich kontaktlose Photoalterungstechnik weiterentwickelt, so dass zusätzlich zur Laseranregung eine variable Spannung an die Probe angelegt werden kann. Diese Technik bietet den Vorteil, dass im Gegensatz zum elektrischen Betrieb der LED-Struktur, die in der Probe vorliegende Ladungsträgerdichte und das in der Probe vorliegende elektrische Feld unabhängig voneinander variiert werden können. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad ermöglicht es, weitere Informationen über die in der Probe stattfindenden Alterungsmechanismen zu erhalten. Mit Hilfe dieser erweiterten Photoalterungstechnik unter Rückwärtsspannung konnte das Modell überprüft und bestätigt werden. Ferner war es durch diese Methode möglich, die sich überlagernden Alterungsmechanismen zu separieren und einzelne Mechanismen bevorzugt, ohne Einfluss der übrigen Effekte zu detektieren. Darüber hinaus konnte durch diese Technik gezeigt werden, dass bestimmte Alterungsmechanismen durch eine geeignete Wahl der Stresslaserintensität und der angelegten Rückwärtsspannung während des Alterungsvorgangs bevorzugt ausgelöst werden können.

Es ist bekannt, dass Wasserstoff verschiedene innerhalb eines Halbleiters vorkommende Defekte beeinflussen kann. Insbesondere die Dotandenpassivierung durch im Halbleiterkristall vorliegenden Wasserstoff ist ein intensiv diskutiertes Phänomen. Da das Wachstum der hier untersuchten Strukturen mit Hilfe von MOVPE unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt und die Diodenstruktur auch bei vielen weiteren Arbeitsschritten in der Chipherstellung mit Wasserstoff in Kontakt kommt, stellt sich die Frage, inwiefern sich der in den LED-Strukturen enthaltene Wasserstoff auch auf das Alterungsverhalten der Leuchtdioden auswirken kann. Da der Wasserstoffgehalt in standardmäßig produzierten LED-Strukturen sehr gering ist und nahezu an der Nachweisgrenze für verschiedene Messmethoden liegt, wurden in dieser Arbeit LED-Strukturen gezielt mit Hilfe eines Plasmas mit Wasserstoff angereichert und die Auswirkungen dieser Wasserstoffanreicherung auf das Alterungsverhalten der Strukturen untersucht.

Für die Untersuchung des Alterungsverhaltens dieser wasserstoffreichen Proben, wurde ebenfalls die Technik der Photoalterung verwendet. Dabei zeigt sich zunächst, dass das Aussetzen der Probe in ein Wasserstoffplasma starke Auswirkungen auf das Photoalterungsverhalten hat, wie es ohne zusätzliche Rückwärtsspannung detektiert werden kann. Aufgrund einer weiteren Analyse dieser Probe mit Hilfe der Photoalterung unter zusätzlicher Rückwärtsspannung wird andererseits deutlich, dass unter geeigneten Messbedingungen bestimmte Alterungsmechanismen, die bereits in der wasserstoffarmen Referenzprobe gesehen werden konnten, auch nach der Wasserstoffanreicherung nach wie vor in der Probe vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass die Wasserstoffimplantation die ursprünglichen Degradationsmechanismen nicht direkt beeinflusst, sondern dass sie durch zusätzlich eingebrachte Alterungsmechanismen überlagert werden. Des Weiteren deuten die Ergebnisse aus dem Photoalterungsexperiment unter Rückwärtsspannung darauf hin, dass der



zusätzlich eingebrachte Wasserstoff die sich während der optischen Anregung ausbildende Rekombinationsratenverteilung innerhalb der aktiven Zone der Diode beeinflusst. Eine solche wasserstoffbedingte Veränderung der Rekombinationsratenverteilung innerhalb der Struktur hat zur Folge, dass bestimmte Alterungsmechanismen unter Normalbedingungen zwar nicht mehr detektiert werden können, aber dennoch nach wie vor in der Probe vorhanden sind. Als mögliche Ursache für diese Veränderung der in der Probe vorliegenden Rekombinationsratenverteilung wurde eine Beeinflussung der Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone der LED-Struktur durch den eingebrachten Wasserstoff diskutiert. Photoalterungsuntersuchungen an einer bewusst hintergrunddotierten Struktur bestätigen den Einfluss einer Hintergrunddotierung innerhalb der aktiven Zone auf das detektierbare Alterungsverhalten. Außerdem zeigen EBIC-Untersuchungen an wasserstoffangereicherten Strukturen und wasserstoffarmen Strukturen, dass die Wasserstoffanreicherung in der Tat eine Verschiebung des pn-Übergangs in Richtung der p-Seite der Diode zur Folge hat, was auf eine verstärkte n-Hintergrunddotierung der aktiven Zone nach der Wasserstoffanreicherung hinweist.

Die Proben, welche einem Wasserstoffplasma ausgesetzt waren, wurden eingehend untersucht, um mehr Informationen über die mikroskopische Rolle, die Wasserstoff in den hier untersuchten Strukturen einnimmt, zu gewinnen. Dabei zeigt sich, dass sich Wasserstoff bevorzugt in Bereichen hoher Dotierung anlagert, was zunächst eine vorliegende effiziente Dotandenpassivierung vermuten lässt. Dies ist der am häufigsten in der Literatur diskutierte Effekt, den Wasserstoff auf die Eigenschaften eines Halbleiters haben kann. Mit Hilfe von LVM-spektroskopischen Untersuchungen an wasserstoffangereicherten Proben konnten jedoch keine Hinweise auf in der Probe vorliegende Dotanden-Wasserstoff-Komplexe gefunden werden. Die Ergebnisse von Hallmessungen an hochdotierten Teststrukturen zeigen vielmehr, dass sich die Ladungsträgerkonzentration in hochdotierten Teststrukturen durch den Wasserstoffeintrag nicht verringert, sondern die Ladungsträgerbeweglichkeit signifikant reduziert wird. Somit deuten diese Ergebnisse ebenfalls darauf hin, dass der Hauptanteil des in der Probe vorhandenen Wasserstoffs in einer Konfiguration vorliegt, die keinen messbaren Einfluss auf die Ladungsträgerdichte in hochdotierten Schichten hat. Im nominell undotierten Bereich der aktiven Zone scheint der eingebrachte Wasserstoff jedoch gemäß den EBIC-Untersuchungen eine leichte Beeinflussung der Hintergrunddotierung bewirken zu können.

Um einen Einblick zu bekommen, welche Defekte für das Alterungsverhalten verantwortlich sind, wurden sowohl wasserstoffarme als auch wasserstoffreiche Proben mit Hilfe von DLTS in verschiedenen Alterungsstadien charakterisiert. Hierbei bestätigt sich insbesondere das aufgrund der Photoalterungsdaten formulierte Modell, dass die Ursache für das komplexe Alterungsverhalten sich überlagernde Defektentwicklungsmechanismen verschiedener in der Probe vorliegender Defektarten sind. Ein solches simultan ablaufendes Wachstum, Ausheilen und Umwandeln von mehreren verschiedenen Defekten während der

Alterung konnte mittels DLTS an elektrisch gealterten Proben direkt bestätigt werden. Ferner zeigen die DLTS-Untersuchungen, dass der nachträglich mit Hilfe des Plasmas in die Proben eingebrachte Wasserstoff nur Auswirkungen auf einen Teil der in der Probe vorhandenen Defekte hat, wohingegen andere Defekttypen durch die Wasserstoffanreicherung weitestgehend unbeeinflusst bleiben. Die Defekte, die durch den Wasserstoffeintrag verändert werden, zeigen im Laufe der Alterung ein anderes energetisches Umkonfigurationsverhalten und Wachstums- bzw. Ausheilverhalten, als es in der wasserstoffarmen Referenzprobe beobachtet werden kann. Außerdem kann gesehen werden, dass das Aussetzen der Probe in ein Wasserstoffplasma eine zusätzliche Störstelle verursacht, die in der wasserstoffarmen Referenzprobe nicht nachweisbar ist. Diese zusätzliche Störstelle scheint jedoch für lange Alterungszeiten wieder zu verschwinden. Dies steht im Einklang damit, dass durch eine SIMS-Analyse einer mit Wasserstoff angereicherten Probe vor und nach der Alterung festgestellt werden konnte, dass der Großteil des zusätzlich eingebrachten Wasserstoffs während des elektrischen Betriebs aus der LED effundiert.

NMR-Untersuchungen an der Universität Augsburg durch Prof. Dr. Leo van Wüllen sollen weitere Einblicke liefern, in welcher Konfiguration Wasserstoff innerhalb des InGaAlP-Materialsystems bevorzugt vorliegt. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ist es prinzipiell möglich über die chemische Verschiebung der Resonanzfrequenz des Wasserstoffkerns die in der Umgebung des Wasserstoffs vorliegenden Atome zu identifizieren. Somit lassen sich Rückschlüsse auf die bevorzugte Position von Wasserstoff innerhalb des Kristallgitters gewinnen.

Die Identifikation der bevorzugten Einbauposition von Wasserstoff ins Kristallgitter für verschiedene Versuchsbedingungen während des Wasserstoffanreicherungsprozesses könnte Hinweise darauf liefern, welche Epitaxie- und Chipprozessparameter eine Wasserstoffkonfiguration innerhalb des Halbleiters begünstigen, die sich positiv auf die Effizienz und die Alterungseigenschaften einer LED auswirkt.

Mit der Entwicklung der Photoalterungsmethode unter Rückwärtsspannung konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits ein wichtiger Schritt dahingehend gemacht werden, verschiedene sich überlagernde Alterungsmechanismen zu separieren. Auch über die Einflüsse von Wasserstoff auf das Alterungsverhalten konnten mit Hilfe dieser Methode bereits weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Dieses Verfahren kann in zukünftigen Untersuchungen dafür genutzt werden um zu überprüfen, wie sich veränderte Parameter während des epitaktischen Wachstums auf die einzelnen Alterungsmechanismen auswirken. Ziel ist es, hierbei Prozessparameter während der Herstellungsschritte der Leuchtdiode zu ermitteln, die dazu führen, dass das insgesamt beobachtbare Alterungsverhalten möglichst geringen Schwankungen unterliegt. Dies kann entweder dadurch erreicht werden, dass es gelingt, die verschiedenen Degradationspfade weitestgehend zu eliminieren, oder dass eine Balance zwischen den unterschiedlichen Mechanismen gefunden wird, so dass sich diese gerade gegenseitig kompensieren.

# Anhang A

## Felddomänen in Übergittern

Unter der Ausbildung elektrischer Felddomänen in Übergittern versteht man die Aufteilung der am Übergitter anliegenden Spannung auf Bereiche innerhalb des Übergitters mit unterschiedlicher elektrischer Feldstärke [88]. Eine solche Aufspaltung des Übergitters in Bereiche mit unterschiedlicher Feldstärke ist ein oft beobachtbares Phänomen, wenn innerhalb des Übergitters hohe, nicht zu vernachlässigende, Ladungsträgerkonzentrationen vorliegen. Die Ladungsträger können hierbei entweder durch hohe Dotierung des Übergitters, durch elektrische Injektion oder durch optische Anregung in das Übergitter eingebracht werden [89].

Im Folgenden sei die Wachstumsrichtung des Übergitters  $z$ . Während für geringe Ladungsträgerdichten ein elektrisches Feld, das parallel zur  $z$ -Richtung angelegt ist, homogen über das Übergitter verteilt und konstant ist, ist dies für den Fall hoher Ladungsträgerdichten nicht der Fall. Im Gleichgewichtszustand gilt für die Stromdichte, dass sie konstant ist und über die Kontinuitätsgleichung gegeben ist durch  $j = env_d$ . Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $n$  die Ladungsträgerdichte und  $v_d$  die Driftgeschwindigkeit. Für hohe Ladungsträgerdichten muss das elektrische Feld  $F(z)$  über die Poisson-Gleichung selbstkonsistent gelöst werden, wodurch sich für die Ladungsträgerdichte ergibt, dass sie proportional zum Gradienten des elektrischen Feldes  $F(z)$  ist. Dies führt zur folgenden Bedingung [90]:

$$\frac{dF}{dz} v_d(F) = \text{const.} \quad (\text{A.1})$$

Diese Gleichung bestimmt die Verteilung des elektrischen Feldes  $F$  in  $z$ -Richtung über das Übergitter hinweg. Im einfachsten Fall wird die Entstehung elektrischer Felddomänen durch resonantes Tunneln in schwach gekoppelten Übergittern beschrieben. Für solche Werte des elektrischen Feldes, für die die Subbänder benachbarter Quantentöpfe aneinander ausgerichtet sind, wird die Driftgeschwindigkeit  $v_d$  aufgrund resonanter Tunnelvorgänge groß, so dass die Änderung des elektrischen Feldes klein wird, damit die Bedingung aus Gleichung (A.1) erfüllt ist. Andererseits ist in Bereichen, in denen die Resonanzbedingung für die Subbänder benachbarter Quantentöpfe nicht erfüllt ist, die Änderung des elektrischen Feldes groß, da die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger klein ist. Dies führt insgesamt dazu, dass sich innerhalb des Übergitters Zonen unterschiedlicher Feldstärke ausbilden, wobei sich an der Grenze zwischen Zonen unterschiedlicher

Feldstärke eine Raumladungszone ausbildet [88–90]. Der Grund dafür, dass eine Ausbildung elektrischer Felddomänen nur für hohe Ladungsträgerdichten geschieht, liegt darin, dass ausreichend Ladungsträger vorhanden sein müssen, um eine Raumladungszone zwischen zwei Felddomänen aufrecht zu erhalten und die Breite einer solchen Raumladungszone entspricht etwa einer Übergitterperiode [89].

Im einfachsten Fall der Domänenausbildung aufgrund resonanter Tunnelvorgänge zwischen benachbarten Quantentöpfen, wird davon ausgegangen, dass der Ladungsträgertransport im Übergitter durch zwei Driftgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  beschrieben werden kann, wobei insgesamt für  $v_d(F)$  gilt:

$$v_d(F) = v_1 \delta(F - F_1) + v_2 \delta(F - F_2) \quad (\text{A.2})$$

Dabei gilt  $F_i = (E_i - E_1)/(ed)$ , für  $i = 1$  und  $2$ .  $E_i$  ist dabei die Energie des  $i$ -ten Subbandes und  $d$  die Übergitterperiode. In diesem vereinfachten Ansatz wurde die endliche Breite der Resonanzen vernachlässigt, was dazu führt, dass  $F_1 = 0$  gilt. Demzufolge wäre eine endliche Driftgeschwindigkeit  $v_1$  mit einem verschwindenden elektrischen Feld verknüpft. Bezieht man jedoch die endliche Breite der Resonanzen mit ein, so wird dieses Problem umgangen, denn in einer realen Struktur wird  $F_1$  zwar klein, aber  $> 0$  sein.

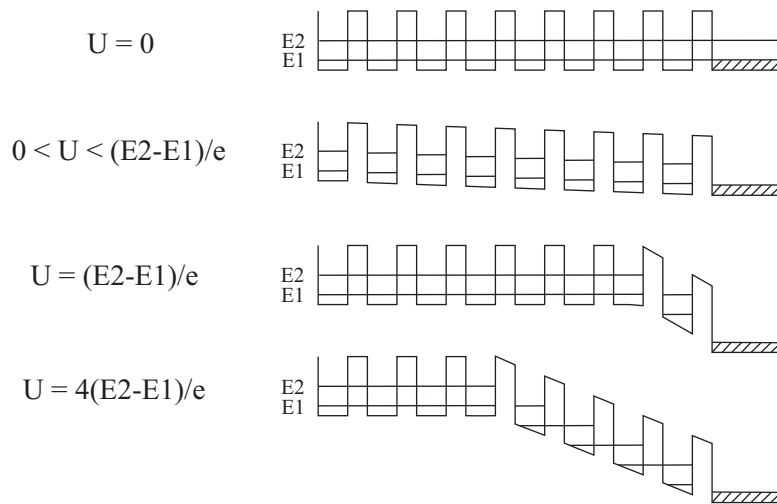
Setzt man nun Gleichung (A.2) in Gleichung (A.1) ein und integriert, erhält man einen Ausdruck für  $z(F)$ . Die Inversion dieses Ausdrucks und erneute Integration unter den Randbedingungen  $V(z = 0) = 0$  und  $V(z = L) = F_{\text{app}}L = F_{\text{app}}Nd$ , wobei  $F_{\text{app}}$  das angelegte elektrische Feld,  $L$  die Übergitterbreite und  $N$  die Anzahl der Übergitterperioden ist, liefert:

$$F(z) = F_1 \Theta(z) \Theta(z_1 - z) + F_2 \Theta(z - z_1) \Theta(L - z) \quad (\text{A.3})$$

Dabei ist  $\Theta$  die Stufenfunktion und  $z_1 = L(1 - F_{\text{app}}/F_2)$ . Insbesondere gilt hier  $F_1 = 0$ . Für ein angelegtes Feld  $F_{\text{app}}$ , für welches  $0 < F_1 < F_{\text{app}} < F_2$  gilt, folgt damit, dass sich innerhalb des Übergitters zwei unterschiedliche elektrische Felddomänen ausbilden, nämlich eine Domäne mit geringer Feldstärke  $F_1 < F_{\text{app}}$  und eine Domäne mit hoher Feldstärke  $F_2 > F_{\text{app}}$ . Die Grenze zwischen den Domänen liegt bei  $z_1$  und ist Abhängig von der angelegten elektrischen Feldstärke  $F_{\text{app}}$ . Mit zunehmender angelegter elektrischer Feldstärke  $F_{\text{app}}$  wandert diese Grenze von einer Seite des Übergitters zur anderen, wobei sich die Domäne mit hoher Feldstärke ausdehnt während sich die Domäne mit niedriger Feldstärke verkleinert. An der Grenze zwischen zwei Felddomänen bildet sich eine Raumladungszone aus. Abbildung A.1 zeigt schematisch das Prinzip der Ausbildung verschiedener Felddomänen im Übergitter für zwei Subbänder [89].

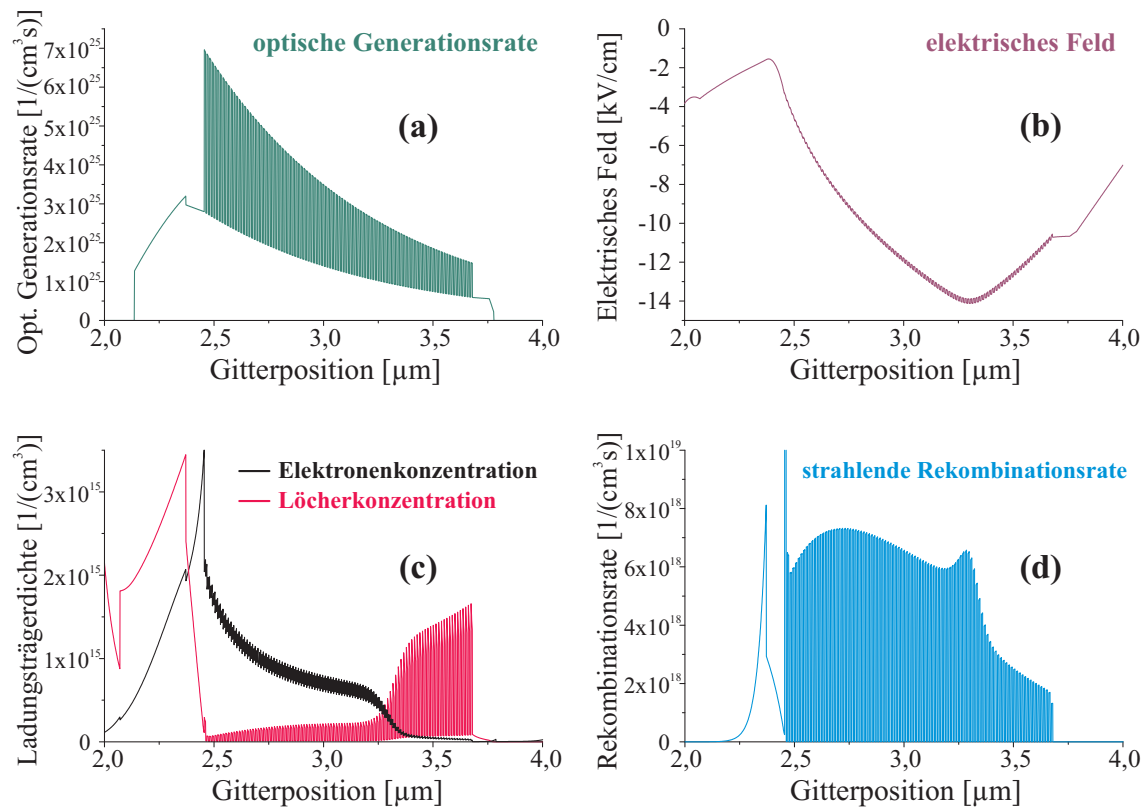
Existieren mehr als zwei Subbänder innerhalb der Quantentöpfe, so ist es auch möglich, dass mehr als zwei elektrische Felddomänen innerhalb eines Übergitters existieren, wobei die Domänen mit unterschiedlicher Feldstärke immer mit steigender Feldstärke örtlich im Übergitter angeordnet sind [89].

Die Multiquantenwellstrukturen der im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit untersuchten



**Abbildung A.1:** Schematische Darstellung der Ausbildung elektrischer Felddomänen. Mit zunehmendem angelegten Feld breitet sich die Domäne mit hoher Feldstärke immer weiter aus und die Grenze zwischen den beiden Felddomänen verschiebt sich von einer Seite des Übergitters zur anderen Seite (nach [89]).

Strukturen setzen sich aus sehr flachen Quantentöpfen zusammen, weshalb nur maximal ein gebundener Energiezustand in den Quantentöpfen vorliegt. Daher wird die Ausbildung elektrischer Felddomänen in diesem Fall nicht durch resonante Tunnelvorgänge zwischen benachbarten Quantentöpfen und den darin vorhandenen unterschiedlichen Energieniveaus verursacht. Als Ursache für die im Rahmen dieser Arbeit beobachtbaren Felddomänenbildung kommen eher Übergänge vom gebundenen Zustand ins Kontinuum infrage. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Ladungsträgergeneration innerhalb der aktiven Zone auf Grund des Absorptionsgesetzes bereits sehr inhomogen erfolgt, wie in Abbildung A.2 (a) dargestellt ist. Die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit generierten Ladungsträger nimmt mit zunehmender Eindringtiefe exponentiell ab. Dies hat zur Folge, dass die optisch generierte Ladungsträgerdichte in den p-seitigen Quantenwells wesentlich höher ist als in den n-seitigen Quantenwells. Diese inhomogene optische Ladungsträgergeneration führt nach dem Gaußschen Gesetz  $\rho(z) = \frac{dF}{dz}\epsilon$  wiederum zu einem inhomogenen Gradienten des elektrischen Feldes  $F(z)$  und damit zu einer inhomogenen Verteilung des elektrischen Feldes in  $z$ -Richtung über die MQW-Zone hinweg, wie in Abbildung A.2 (b) dargestellt ist. Dabei nimmt der Betrag des elektrischen Feldes in Richtung n-seitige Quantenwells zunächst zu und nimmt nach dem Erreichen eines Maximums wieder ab. An der Stelle, an der das elektrische Feld betragsmäßig ein Maximum aufweist bildet sich eine Raumladungszone aus, wie in Abbildung A.2 (c) gesehen werden kann. Abbildung A.2 (c) zeigt die Gesamtladungsträgerdichte über die MQW-Struktur für Elektronen bzw. Löcher. Die Ausbildung eines inhomogenen elektrischen Feldes sowie einer Raumladungszone innerhalb der aktiven Zone der LED-Struktur bewirkt wiederum eine inhomogene Verteilung der strahlenden Rekombinationsrate über die MQW-Zone hinweg, was in Abbildung A.2 (d)



**Abbildung A.2:** Darstellung der simulierten Verteilung der optischen Ladungsträgergenerationsrate (a), der elektrischen Feldverteilung (b), der Gesamtladungsträgerkonzentration (c) und der strahlenden Rekombinationsrate (d), für die in dieser Arbeit untersuchten LED-Strukturen für eine angenommene Laseranregungsleistung von 50 mW und einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Die optische Anregung erfolgt hierbei von links. Die Graphen zeigen jeweils den Ausschnitt der MQW-Zone und der daran angrenzenden Schichten.

dargestellt ist. Im Bereich der Raumladungszone weist die Rekombinationsratenverteilung ein lokales Maximum auf, da dort das Produkt aus freien Elektronen  $\delta n$  und Löchern  $\delta p$  ein Maximum erreicht.

Die Stelle, an der sich die Raumladungszone innerhalb des Übergitters ausbildet ist einerseits abhängig von der in die Probe eingebrachten Ladungsträgerdichte, also von verwendeten Anregungslaserleistung, andererseits ist sie abhängig von einem zusätzlich angelegten elektrischen Feld. Dieser Effekt wurde sich in Kapitel 5 zu Nutze gemacht um verschiedene sich überlagernde Alterungsmechanismen innerhalb der LED-Struktur voneinander zu separieren.

## Anhang B

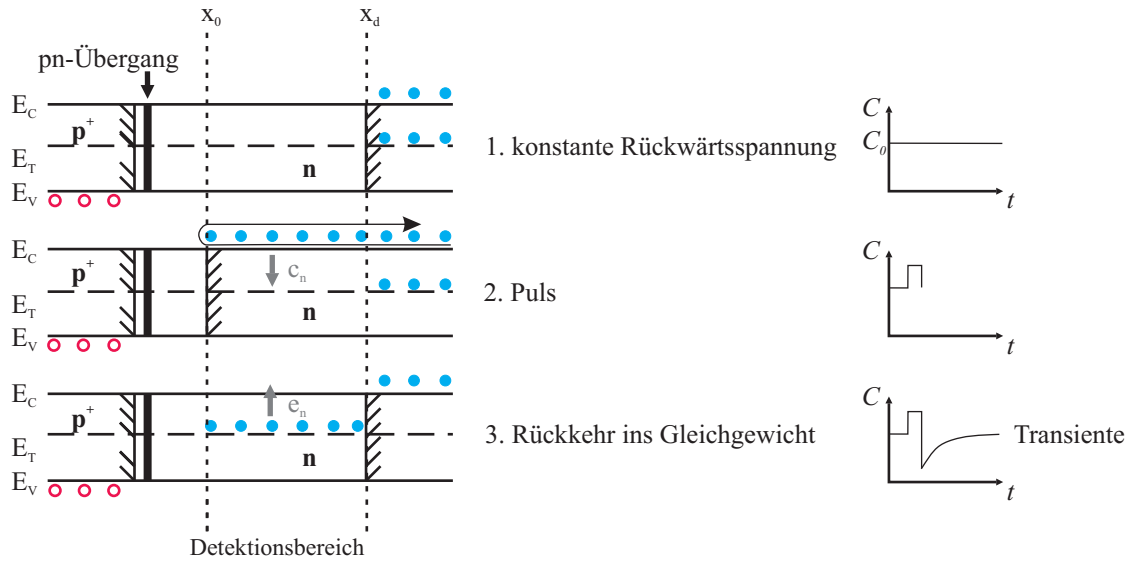
### Deep level transient spectroscopy (DLTS)

1974 entdeckte Lang [91] eine Methode mit deren Hilfe die Charakterisierung von tiefen Störstellen, deren Energienivaus innerhalb der Bandlücke eines Halbleiters liegen, möglich ist. Im Folgenden sollen die Prinzipien dieser Methode der Störstellencharakterisierung kurz beschrieben werden. Insbesondere ist es mit Hilfe dieses Verfahrens auch möglich Störstellen, welche nicht-strahlend wirken und somit nicht durch PL-Spektroskopische Methoden untersucht werden können, zu analysieren.

Das grundsätzliche Prinzip von DLTS besteht darin, mit Hilfe kurzer Störpulse die Raumladungszone einer Diode aus dem thermischen Gleichgewicht auszulenken und damit die Kapazität  $C$  der Diode zu verändern. Im Anschluss wird die mit der Rückkehr in den Gleichgewichtszustand verbundene Änderung der Kapazität beobachtet. Aus der Analyse der so erhaltenen Kapazitätstransienten lassen sich Informationen über die Tiefe der Störstellen, ihrer Einfangquerschnitte, ihre Konzentration und ihre örtliche Verteilung gewinnen. An Hand von Abbildung B.1 soll das Funktionsprinzip dieser Methode für das Beispiel einer  $p^+-n$ -Diode und eines sogenannten Majoritätsladungspulses näher erläutert werden. Als Ursprung der  $x$ -Achse wird dabei der  $pn$ -Übergang angenommen. Zunächst wird die Diode durch Anlegen einer Rückwärtsspannung negativ vorgespannt. Dadurch breitet sich die Raumladungszone hauptsächlich in Richtung der schwächer dotierten Seite aus bis zum Punkt  $x_d$  aus, was in diesem Fall der  $n$ -Seite der Diode entspricht. Nun wird für ein kurzes Zeitintervall die angelegte Spannung verringert. Dadurch verringert sich für die Dauer eines Füllpulses die Breite der Raumladungszone und die Grenze der Raumladungszone verschiebt sich während des Füllpulses zum Punkt  $x_0$ , wobei Störstellen im Bereich  $x_0 < x < x_d$  während des Pulses mit Majoritätsladungsträgern (in diesem Fall Elektronen) befüllt werden können. Somit gilt für  $x < x_0$ , dass die Störstellen immer leer sind, und für  $x > x_d$ , dass sie immer besetzt sind. Innerhalb der Verarmungszone gilt zwischen  $x_0 < x < x_d$  für die Besetzung  $n_t$ , dass sie sowohl zeit- als auch temperaturabhängig und durch das Shockley-Read-Hall-Modell beschrieben werden kann:

$$\frac{dn_t}{dt} = (c_n + e_p)(N_t - n_t) - (c_p + e_n)n_t. \quad (\text{B.1})$$

Dabei bezeichnen  $c_n$  und  $c_p$  die Einfangraten von Elektronen und Löchern, während  $e_n$  und  $e_p$  die jeweiligen Emissionsraten beschreiben.  $N_t$  ist die Störstellenkonzentration.



**Abbildung B.1:** Schematische Darstellung des Messprinzips von DLTS.

Unmittelbar nach dem Ende des Füllpulses sind somit die Störstellen innerhalb der Raumladungszone unter Gleichgewichtsbedingungen mit Elektronen besetzt. Nach Abschalten des Füllpulses geht die Einfangrate von Ladungsträgern auf null zurück und für den Fall von Elektronen-Traps, kann auch die Löcheremissionsrate vernachlässigt werden, wodurch sich für die zeitliche Abhängigkeit der Störstellenbesetzung ergibt:

$$n_t = N_t \exp(-e_n t) \quad (\text{B.2})$$

Diese zeitliche Abhängigkeit der Störstellenbesetzung bestimmt die zeitliche Abhängigkeit der Kapazität der Diode. Nach der Poisson-Gleichung gilt für die eingebaute Spannung auf der n-Seite der Diode:

$$V(t) = \left( \int_0^{x_d(t)} x N_d(x) dx + \int_0^{x_d(t)} x N_t(x) dx - \int_{x_0}^{x_d(t)} x n_t(x, t) dx \right) \quad (\text{B.3})$$

Dabei ist  $q$  die Elementarladung,  $\epsilon_r$  und  $\epsilon_0$  die relative elektrische Permittivität und die des Vakuums und  $N_d(x)$  die Dotierstoffkonzentration in Abhängigkeit von  $x$ . Für den Fall homogener Dotierung und Störstellendichte und unter der Annahme, dass für die Störstellendichte  $N_t \gg N_d$  gilt für die Abhängigkeit der Spannung von der Zeit näherungsweise:

$$\frac{dV}{dt} \approx \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} \left( N_d x_d \frac{dx_d}{dt} - \frac{1}{2} [x_d^2 - x_0^2] \frac{dn_t}{dt} \right) \quad (\text{B.4})$$

Nachdem die Kapazität unter konstantem Spannungsabfall gemessen wird, gilt  $\frac{dV}{dt} = 0$ . Ferner gilt  $\frac{dC}{C} = -dx_d$ . Somit folgt für die zeitliche Veränderung des Kapazitätstransienten:

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dt} = -\frac{1}{2} \left( \frac{x_d^2 - x_0^2}{x_d^2} \right) \frac{1}{N_d} \frac{dn_t}{dt} \quad (\text{B.5})$$



und damit

$$C(t) = C(\infty) - \Delta C_0 \exp(-e_n t) \quad (\text{B.6})$$

Die Besetzung von Störstellen nach dem angelegten Füllpuls führt dazu, dass die Kapazität der Diode um den Betrag  $\Delta C_0$  verringert ist, wobei sich aus dem Betrag der Kapazitätsänderung  $\Delta C_0$  die Störstellendichte  $N_t$  ermitteln lässt, da gilt [32]:

$$\frac{\Delta C_0}{C} = \frac{1}{2} \frac{N_t}{N_d} \left( \frac{x_d^2 - x_0^2}{x_d^2} \right). \quad (\text{B.7})$$

Für die Emissionsrate  $e_n$  der nach Abschalten des Füllpulses an die Störstellen gebundenen Majoritätsladungsträger (hier: Elektronen) gilt, dass diese thermisch aktiviert ist und nach dem Shockley-Read-Hall-Modell durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$e_n = \sigma_n v_n N_D \exp \left( -\frac{\Delta E}{k_B T} \right). \quad (\text{B.8})$$

Dabei bezeichnen  $\sigma_n$  den Einfangquerschnitt der Störstelle für Elektronen,  $v_n$  die mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen,  $N_D$  die Zustandsdichte im Leitungsband,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur.  $\Delta E = E_{\text{cond}} - E_t$  ist der Abstand zwischen der Leitungsbandenergie  $E_{\text{cond}}$  und der Störstellenenergie, also die Tiefe der Störstelle in Bezug auf das Leitungsband. Aus Gleichung (B.8) ist zu erkennen, dass die Störstellenenergie aus der Temperaturabhängigkeit der Kapazitätstransienten ermittelt werden kann, da die Emissionswahrscheinlichkeit  $e_n$  proportional zur Störstellenbesetzung  $n_t$  ist.

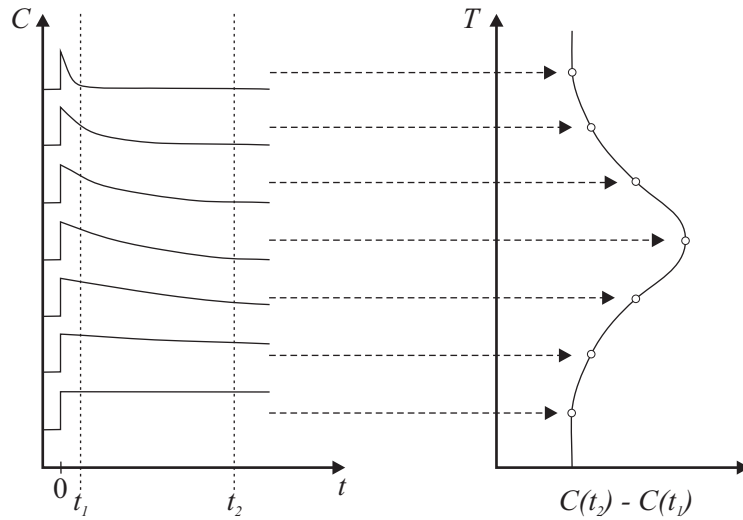
Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate und der damit verbundenen Bestimmung der Störstellentiefe wird die Boxcar-Methode verwendet, deren Prinzip in Abbildung B.2 skizziert ist. Hierbei wird der Kapazitätstransient für verschiedene Temperaturen gemessen indem man die den Unterschied der Kapazität der Diode zum Zeitpunkt  $t_1$  und zum Zeitpunkt  $t_2$  für eine Reihe verschiedener Temperaturen vermisst. Die Zeitpunkte  $t_1$  und  $t_2$  begrenzen das Zeitfenster, das zur Analyse der Kapazitätstransienten verwendet wird. Da der Emissionsprozess von Ladungsträgern thermisch aktiviert ist, folgt für geringe Temperaturen, dass die Emissionsrate sehr gering ist, und somit der Unterschied in den zu  $t_1$  und  $t_2$  gemessenen Kapazitäten klein ist. Die relative Kapazitätsänderung innerhalb des Ratenfensters ist am größten, wenn  $\tau$  von der Größenordnung  $t_2 - t_1$  ist, wobei  $\tau$  die Inverse der Zeitkonstanten des Kapazitätstransienten ist. Genauer gesagt erreicht

$$\Delta C(T) = C(t_2) - C(t_1) \quad (\text{B.9})$$

das Maximum, wenn gilt [32]:

$$\tau = \frac{1}{e_n T_{\text{max}}} = (t_2 - t_1) \left[ \ln \left( \frac{t_2}{t_1} \right) \right]^{-1} \quad (\text{B.10})$$

Für eine weitere Erhöhung der Temperatur geschieht die Reemission der von den Störstellen gefangenen Ladungsträger so schnell, dass zum Zeitpunkt  $t_1$  bereits ein Großteil wieder relaxiert ist und somit die innerhalb des Ratenfensters gemessene Kapazitätsänderung



**Abbildung B.2:** Skizzierung des Messprinzips mit Hilfe der Boxcar-Methode (nach [91]). Das linke Diagramm zeigt die Kapazitätstransienten für verschiedene Temperaturen. Der rechte Graph zeigt die mit Hilfe des Ratenfensters zwischen den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  gemessene Änderung der Kapazität  $C(t_1) - C(t_2)$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

$\Delta C(T)$  gering ist. Wird nun das Ratenfenster und damit  $\tau$  variiert, so verschiebt sich das Maximum des DLTS-Signals zu anderen Temperaturen. Misst man nun beim Maximum eines DLTS-Signals die Temperatur bei festem Ratenfenster, so lässt sich daraus  $\tau_{\max}$  berechnen. Dies kann für verschiedene Temperaturen wiederholt werden. Aus der Steigung von  $\frac{1}{\tau T_{\max}^2}$  über  $\frac{1}{T_{\max}}$  in einer halblogarithmischen Auftragung im Arrheniusplot erhält man schließlich die Aktivierungsenergie für die Ladungsträgeremission einer bestimmten Störstelle und damit ihren Abstand zum jeweiligen Band (abhängig davon, ob Minoritäts- oder Majoritätsladungsträger in p- bzw. n-dotierten Bereichen untersucht werden). Über den y-Achsen-Abschnitt im Arrheniusplot lässt sich der Einfangquerschnitt der jeweiligen Störstelle bestimmen, da für den y-Achsen-Abschnitt  $s$  gilt:

$$s = 2\sigma_n \sqrt{\frac{3k_B}{m_n^{\text{eff}}}} \left( \frac{2\pi k_B m_n^{\text{eff}}}{h^2} \right). \quad (\text{B.11})$$

Neben einer Bestimmung der Störstellendichte  $N_t$ , der Störstellentiefe  $\Delta E$  und des Einfangquerschnitts der Störstelle  $\sigma$  für die jeweiligen Ladungsträgerart, kann durch eine Variation der Höhe des Füllpulses eine Tiefenaufgelöste Bestimmung der Störstellendichte  $N_t$  ermittelt werden, da der Ort  $x_0$ , wie er in Abbildung B.1 skizziert ist, bis zu welchem die Störstellen während eines Pulses mit Ladungsträgern befüllt werden, abhängig ist von der während des Pulses verwendeten Spannung.

Die obigen Betrachtungen beschreiben das Prinzip von DLTS für den Fall, dass eine stark asymmetrisch dotierte Diode oder eine Schottky-Diode analysiert wird. In diesem Fall ist die Richtung, in die sich die Raumladungszone unter angelegter Rückwärtsspannung vorzugsweise ausbreitet, klar festgelegt und somit eine Auswertung der mit Hilfe von DLTS

gewonnenen Informationen über die vorliegenden Störstellen einfach möglich. Für den Fall, dass es sich um eine symmetrisch dotierte Diode handelt bzw. um eine komplexe LED-Struktur, die aus vielen verschiedenen Halbleiterschichten zusammengesetzt ist, gestaltet sich die Interpretation der DLTS-Ergebnisse schwieriger. Im Falle einer symmetrisch dotierten Diode würde sich die Raumladungszone sowohl in Richtung der n-dotierten als auch in Richtung der p-dotierten Seite ausbreiten. Somit liefern sowohl Störstellen, welche im p-dotierten Bereich der Diode liegen, als auch solche, welche im n-dotierten Bereich der Diode liegen einen Beitrag zum insgesamt gemessenen DLTS-Signal. Dies macht eine Zuordnung, welche Störstellen als Elektronen- bzw. Lochtraps fungieren, schwierig, da sowohl Elektronen als auch Löcher je nachdem, in welchem Gebiet sie betrachtet werden, als Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträger auftreten. Somit lassen sich zwar die Störstellentiefen bestimmen, allerdings ist nicht eindeutig definiert, ob die ermittelte Störstellentiefe nun den Abstand der Störstellenenergie zum Valenzband oder zum Leitungsband beschreibt.



# Literaturverzeichnis

- [1] H. J. Round, *A note on carborundum*, Electrical World **49**, 309 (1907).
- [2] O. V. Losev, *Luminous carborundum [silicon carbide] detector and detection with crystals*, Telegrafiya i Telefoniya bez Provodov **44**, 485–494 (1927).
- [3] O. V. Losev Soviet patent (1929), no. 12191,.
- [4] N. Holonyak und S. F. Bevacqua, *Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions*, Applied Physics Letters **1**, 82–83 (1962), no. 4,.
- [5] I. Hayashi, *Recent progress in semiconductor lasers - cw GaAs lasers are now ready for new applications*, Applied Physics **5**, 25–36 (1974), no. 1,.
- [6] P. N. Grillo, M. R. Krames, Hanmin Zhao, und Seng Hup Teoh, *Sixty Thousand Hour Light Output Reliability of AlGaInP Light Emitting Diodes*, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability (2006).
- [7] W. D. van Driel und X. J. Fan, *Solid State Lighting Reliability*. Springer New York, 2013.
- [8] A. S. Jordan und J. M. Ralston, *A diffusion model for GaP red LED degradation*, Journal of Applied Physics **47**, 4518–4527 (1976), no. 10,.
- [9] J. M. Ralston und J. W. Mann, *Temperature and current dependence of degradation in red-emitting GaP LED's*, Journal of Applied Physics **50**, 3630–3637 (1979), no. 5,.
- [10] C. L. Zipfel, R. H. Saul, A. K. Chin, und V. G. Keramidas, *Competing processes in long term accelerated aging of double heterostructure Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As light emitting diodes*, Journal of Applied Physics **53**, 1781–1786 (1982), no. 3,.
- [11] D. V. Lang, *Recombination-Enhanced Reactions in Semiconductors*, Annual Review of Materials Research **12**, 377–398 (1982), no. 1,.
- [12] J. D. Weeks, J. C. Tully, und L. C. Kimerling, *Theory of recombination-enhanced defect reactions in semiconductors*, Physical Review B **12**, 3286–3292 (1975).
- [13] L. C. Kimerling, *Recombination enhanced defect reactions*, Solid-State Electronics **21**, 1391 – 1401 (1978), no. 11 - 12,.
- [14] D. Stievenard und J. C. Bourgoin, *Defect-enhanced annealing by carrier recombination in GaAs*, Physical Review B **33**, 8410–8415 (1986).

- [15] A. Khan, M. Yamaguchi, J. C. Bourgoin, K. Ando, und T. Takamoto, *Recombination enhanced defect reactions in 1 MeV electron irradiated p-InGaP*, Journal of Applied Physics **89**, (2001), no. 8,.
- [16] S. J. Pearton, *Hydrogen in III-V Compound Semiconductors*, in *Materials Science Forum*, vol. 148, pp. 393–480, Trans Tech Publications. 1993.
- [17] J. Chevallier und M. Aucouturier, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Annual Review of Materials Science **18**, 219–256 (1988), no. 1,.
- [18] A. Y. Polyakov, *Hydrogen in Ternary and Quaternary Materials*, in *Materials Science Forum*, vol. 148, pp. 295–320, Trans Tech Publ. 1993.
- [19] B. Pajot, *Shallow Levels Passivation in Implanted and Plasma Hydrogenated Compound Semiconductors*, in *Materials Science Forum*, vol. 148, pp. 321–348, Trans Tech Publ. 1993.
- [20] Samuel Kar Kin Lam, *Multi-component Defect Model for Semiconductor Lasers*. PhD thesis, McMaster University, 2003.
- [21] S. K. K. Lam, R. E. Mallard, und D. T. Cassidy, *Analytical model for saturable aging in semiconductor lasers*, Journal of Applied Physics **94**, 1803–1809 (2003), no. 3,.
- [22] S. K. K. Lam, R. E. Mallard, und D. T. Cassidy, *An extended multi-component model for the change of threshold current of semiconductor lasers as a function of time under the influence of defect annealing*, Journal of Applied Physics **95**, 2264–2271 (2004), no. 5,.
- [23] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, 2006.
- [24] D. J. Mowbray, O. P. Kowalski, M. Hopkinson, M. S. Skolnick, und J. P. R. David, *Electronic band structure of AlGaInP grown by solid-source molecular-beam epitaxy*, Applied Physics Letters **65**, (1994), no. 2,.
- [25] P. Altieri, A. Jaeger, R. Windisch, N. Linder, P. Stauss, R. Oberschmid, und K. Streubel, *Internal quantum efficiency of high-brightness AlGaInP light-emitting devices*, Journal of Applied Physics **98**, (2005), no. 8,.
- [26] P. Michler, A. Hangleiter, M. Moser, M. Geiger, und F. Scholz, *Influence of barrier height on carrier lifetime in  $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{P}/(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y\text{P}$  single quantum wells*, Physical Review B **46**, 7280–7283 (1992).
- [27] D. Patel, J. M. Pikal, C. S. Menoni, K. J. Thomas, F. A. Kish, und M. R. Hueschen, *Effect of indirect minima carrier population on the output characteristics of AlGaInP light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **75**, (1999), no. 20,.
- [28] C. H. Chen, S. A. Stockman, M. J. Peanasky, und C. P. Kuo, *Chapter 4 {OMVPE} Growth of AlGaInP for High-Efficiency Visible Light-Emitting Diodes*, vol. 48 of *Semiconductors and Semimetals*, pp. 97 – 148. Elsevier, 1997.

- [29] F. A. Kish und R. M. Fletcher, *Chapter 5 AlGaInP Light-Emitting Diodes*, vol. 48 of *Semiconductors and Semimetals*, pp. 149 – C3. Elsevier, 1997.
- [30] W. Shockley und W. T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, Physical Review **87**, 835–842 (1952).
- [31] R. N. Hall, *Electron-Hole Recombination in Germanium*, Physical Review **87**, 387–387 (1952).
- [32] Paola Altieri-Weimar, *Efficiency and Reliability of AlGaInP LEDs*. PhD thesis, University of Ulm, 2005.
- [33] J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. S. Speck, und C. Weisbuch, *Direct Measurement of Auger Electrons Emitted from a Semiconductor Light-Emitting Diode under Electrical Injection: Identification of the Dominant Mechanism for Efficiency Droop*, Physical Review Letters **110**, 177406 (2013).
- [34] M. Binder, A. Nirschl, R. Zeisel, T. Hager, H.-J. Lugauer, M. Sabathil, D. Bougeard, J. Wagner, und B. Galler, *Identification of nnp and npp Auger recombination as significant contributor to the efficiency droop in (GaIn)N quantum wells by visualization of hot carriers in photoluminescence*, Applied Physics Letters **103**, (2013), no. 7,.
- [35] Jong-In Shim, Dong-Pyo Han, Hyunsung Kim, Dong-Soo Shin, Guan-Bo Lin, David S. Meyaard, Qifeng Shan, Jaehee Cho, E. Fred Schubert, Hyunwook Shim, und Cheolsoo Sone, *Efficiency droop in AlGaInP and GaInN light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **100**, 111106 (2012), no. 11,.
- [36] L. Trevisanello, M. Meneghini, G. Mura, M. Vanzi, M. Pavesi, G. Meneghesso, und E. Zanoni, *Accelerated Life Test of High Brightness Light Emitting Diodes*, Device and Materials Reliability, IEEE Transactions on **8**, 304–311 (2008), no. 2,.
- [37] M. G. Pecht und Moon-Hwan Chang, *Failure Mechanisms and Reliability Issues in LEDs*, vol. 1, pp. 43–110. Springer New York, 2013.
- [38] J. Dekker, A. Tukiainen, N. Xiang, S. Orsila, M. Saarinen, M. Toivonen, M. Pessa, N. Tkachenko, und H. Lemmetyinen, *Annealing of the deep recombination center in GaInP/AlGaInP quantum wells grown by solid-source molecular beam epitaxy*, Journal of Applied Physics **86**, 3709–3713 (1999), no. 7,.
- [39] H. J. Queisser und E. E. Haller, *Defects in Semiconductors: Some Fatal, Some Vital*, Science **281**, 945–950 (1998), no. 5379,.
- [40] K. P. Homewood und M. A. Lourenço, *Light from Si via dislocation loops*, Materials Today **8**, 34 – 39 (2005), no. 1,.
- [41] V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Seibt, und W. Schröter, *Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence*, Applied Physics Letters **84**, 2106–2108 (2004), no. 12,.

- [42] Yu. L. Khait, J. Salzman, und R. Beserman, *Kinetic model for gradual degradation in semiconductor lasers and light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **53**, 2135–2137 (1988), no. 22,.
- [43] C. Jordan, D. T. Fewer, J. F. Donegan, E. M. McCabe, A. Huynh, F. P. Logue, S. Taniguchi, T. Hino, K. Nakano, und A. Ishibashi, *Defect annealing in a II–VI laser diode structure under intense optical excitation*, Applied Physics Letters **72**, 194–196 (1998), no. 2,.
- [44] O. Pursiainen, N. Linder, A. Jaeger, R. Oberschmid, und K. Streubel, *Identification of aging mechanisms in the optical and electrical characteristics of light-emitting diodes*, Applied Physics Letters **79**, 2895–2897 (2001), no. 18,.
- [45] E. Eser und E. Urbanski, *Photodegradation in hydrogenated amorphous silicon films at a high level of illumination*, Applied Physics Letters **51**, 2124–2126 (1987), no. 25,.
- [46] F. Irrera, *On the correlation among photodegradation, charged dangling bonds and microstructure in hydrogenated amorphous silicon*, Journal of Applied Physics **75**, 1396–1400 (1994), no. 3,.
- [47] C. Karl, J. Ebbecke, T. Lutz, C. Kauss, und R. Zeisel, *Interplay of different photoluminescence degradation mechanisms in InGaAlP light emitting diode structures investigated by intense laser excitation*, Journal of Applied Physics **114**, 033108 (2013), no. 3,.
- [48] David Wells Winston, *Physical simulation of optoelectronic semiconductor devices*. PhD thesis, University of Colorado, 1996.
- [49] C. Karl, J. Ebbecke, R. Zeisel, und A. Wixforth, *Unravelling concurring degradation mechanisms in InGaAlP light-emitting diode structures by optical overstress experiments under reverse bias*, Journal of Applied Physics **114**, 223106 (2013), no. 22,.
- [50] S. K. Estreicher, *Hydrogen-related defects in crystalline semiconductors: a theorist's perspective*, Materials Science and Engineering: R: Reports **14**, 319 – 412 (1995), no. 7 - 8,.
- [51] J. Chevallier, A. Jalil, B. Theys, J. C. Pesant, M. Aucouturier, B. Rose, und A. Mircea, *Hydrogen passivation of shallow acceptors in p-type InP*, Semiconductor science and technology **4**, 87 (1989), no. 2,.
- [52] V. A. Gorbylev, A. A. Chelnyy, A. Y. Polyakov, S. J. Pearton, N. B. Smirnov, R. G. Wilson, A. G. Milnes, A. A. Cnekalin, A. V. Govorkov, B. M. Leiferov, O. M. Borodina, und A. A. Balmashnov, *Hydrogen passivation effects in InGaAlP and InGaP*, Journal of Applied Physics **76**, 7390–7398 (1994), no. 11,.



- [53] A. Y. Polyakov, A. A. Chelnyy, A. V. Govorkov, N. B. Smirnov, A. G. Milnes, S. J. Pearton, R. G. Wilson, A. A. Balmashnov, A. N. Aluev, und A. V. Markov, *Effects of proton implantation and hydrogen plasma passivation on electrical properties of InGaAlP and InGaP*, Solid-State Electronics **38**, 1131 – 1135 (1995), no. 6,.
- [54] E. M. Omeljanovsky, A. V. Pakhomov, und A. Y. Polyakov, *Hydrogen passivation of donors and acceptors in InP*, Semiconductor Science and Technology **4**, 947 (1989), no. 11,.
- [55] W. C. Dautremont-Smith, J. Lopata, S. J. Pearton, L. A. Koszi, M. Stavola, und V. Swaminathan, *Hydrogen passivation of acceptors in p-InP*, Journal of Applied Physics **66**, 1993–1996 (1989), no. 5,.
- [56] N. M. Johnson, R. D. Burnham, R. A. Street, und R. L. Thornton, *Hydrogen passivation of shallow-acceptor impurities in p-type GaAs*, Physical Review B **33**, 1102–1105 (1986).
- [57] S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, und T. Mukai, *Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films*, Japanese Journal of Applied Physics **31**, 1258–1266 (1992), no. Part 1, No. 5A,.
- [58] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, und N. Iwasa, *Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films*, Japanese Journal of Applied Physics **31**, L139–L142 (1992), no. Part 2, No. 2B,.
- [59] W. Götz, N. M. Johnson, J. Walker, D. P. Bour, H. Amano, und I. Akasaki, *Hydrogen passivation of Mg acceptors in GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **67**, 2666–2668 (1995), no. 18,.
- [60] W. C. Dautremont-Smith, J. C. Nabity, V. Swaminathan, M. Stavola, J. Chevallier, C. W. Tu, und S. J. Pearton, *Passivation of deep level defects in molecular beam epitaxial GaAs by hydrogen plasma exposure*, Applied Physics Letters **49**, 1098–1100 (1986), no. 17,.
- [61] J. C. Nabity, Michael Stavola, J. Lopata, W. C. Dautremont-Smith, C. W. Tu, und S. J. Pearton, *Passivation of Si donors and DX centers in AlGaAs by hydrogen plasma exposure*, Applied Physics Letters **50**, 921–923 (1987), no. 14,.
- [62] J. Lagowski, M. Kaminska, J. M. Parsey, H. C. Gatos, und M. Lichtensteiger, *Passivation of the dominant deep level (EL2) in GaAs by hydrogen*, Applied Physics Letters **41**, (1982), no. 11,.
- [63] B. Chatterjee, S. A. Ringel, R. Sieg, R. Hoffman, und I. Weinberg, *Hydrogen passivation of dislocations in InP on GaAs heterostructures*, Applied Physics Letters **65**, (1994), no. 1,.
- [64] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. A. Chelnyy, A. A. Balmashnov, A. G. Milnes,

- und S. J. Pearton, *The influence of hydrogen plasma treatment on reverse currents in InGaP and InGaAlP*, Solid-State Electronics **38**, 771 – 774 (1995), no. 4,.
- [65] C. Dubé und J. I. Hanoka, *Hydrogen passivation of dislocations in silicon*, Applied Physics Letters **45**, 1135–1137 (1984), no. 10,.
- [66] C. G. Van de Walle und J. Neugebauer, *Hydrogen in semiconductors*, Annual Review of Materials Research **36**, 179–198 (2006).
- [67] A. Amore Bonapasta, *Hydrogen passivation of carbon-doped gallium arsenide*, Physical Review B **48**, 8771–8779 (1993).
- [68] C. G. Van de Walle und J. P. Goss, *Energetics and vibrational frequencies of interstitial  $H_2$  molecules in semiconductors*, Materials Science and Engineering: B **58**, 17 – 23 (1999), no. 1,.
- [69] L. Pavesi und P. Giannozzi, *Atomic and molecular hydrogen in gallium arsenide: A theoretical study*, Physical Review B **46**, 4621–4629 (1992).
- [70] S. K. Estreicher, M. A. Roberson, und Dj. M. Maric, *Hydrogen and hydrogen dimers in c-C, Si, Ge, and a-Sn*, Physical Review B **50**, 17018–17027 (1994).
- [71] S. J. Breuer, R. Jones, P. R. Briddon, und S. Öberg, *Interstitial hydrogen and enhanced dissociation of C-H complexes in GaAs*, Physical Review B **53**, 16289–16296 (1996).
- [72] J. Chevallier und B. Pajot, *Interaction of hydrogen with impurities and defects in semiconductors*, Solid State Phenomena **85**, 203–284 (2001).
- [73] J. M. Dallesasse, I. Szafraneck, J. N. Baillargeon, N. El-Zein, Jr. N. Holonyak, G. E. Stillman, und K. Y. Cheng, *Hydrogenation of Si- and Be-doped InGaP*, Journal of Applied Physics **68**, 5866–5870 (1990), no. 11,.
- [74] M. D. McCluskey, *Local vibrational modes of impurities in semiconductors*, Journal of Applied Physics **87**, 3593–3617 (2000), no. 8,.
- [75] M. Stavola, *Vibrational spectroscopy of dopant-hydrogen complexes in III-V semiconductors*, in *Materials Science Forum*, vol. 148, pp. 251–280, Trans Tech Publications. 1993.
- [76] A. W. R. Leitch, V. Alex, und J. Weber, *Raman Spectroscopy of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon*, Physical Review Letters **81**, 421–424 (1998).
- [77] M. Hiller, E. V. Lavrov, und J. Weber, *Raman spectroscopy of hydrogen molecules in germanium*, Physica B: Condensed Matter **376-377**, .
- [78] J. Vetterhöffer, J. Wagner, und J. Weber, *Isolated Hydrogen Molecules in GaAs*, Physical Review Letters **77**, 5409–5412 (1996).
- [79] A. W. R. Leitch und J. Weber, *Raman spectroscopy of hydrogen molecules in GaAs*, Physical Review B **60**, 13265–13268 (1999).

- [80] E. V. Lavrov, F. Herklotz, und J. Weber, *Identification of Hydrogen Molecules in ZnO*, Physical Review Letters **102**, 185502 (2009).
- [81] A. Jalil, J. Chevallier, R. Azoulay, und A. Mircea, *Electron mobility studies of the donor neutralization by atomic hydrogen in GaAs doped with silicon*, Journal of Applied Physics **59**, 3774–3777 (1986), no. 11,.
- [82] S. Minagawa, M. Kondow, H. Yanagisawa, und T. Tanaka, *Effect of cap layer and cooling atmosphere on the hole concentration of p(Zn)-AlGaInP grown by organometallic vapor phase epitaxy*, Journal of Crystal Growth **118**, 425–429 (1992), no. 3-4,.
- [83] J. R. Botha und A. W. R. Leitch, *Photoluminescence of hydrogenated GaAs/AlGaAs quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy*, Applied Physics Letters **63**, 2534–2536 (1993), no. 18,.
- [84] S. M. Lord, G. Roos, J. S. Harris, und N. M. Johnson, *Hydrogen passivation of nonradiative defects in InGaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum wells*, Journal of Applied Physics **73**, 740–748 (1993), no. 2,.
- [85] Y. R. Wu, W. J. Sung, und W. I. Lee, *Majority- and minority-carrier traps in Te-doped AlInP*, Applied Physics Letters **74**, 284–286 (Jan, 1999).
- [86] A. Tukiainen, J. Dekker, T. Leinonen, und M. Pessa, *Characterization of deep levels in rapid-thermal-annealed AlGaInP*, Materials Science and Engineering: B **91 - 92**, 389 – 392 (2002), no. 0,.
- [87] H. F. Lim, D. Z. Chi, J. R. Dong, C. B. Soh, und S. J. Chua, *DLTS characterisation of InGaAlP films grown using different V/III ratios*, Materials Science in Semiconductor Processing **4**, 625 – 629 (2001), no. 6,.
- [88] H. T. Grahn, W. Müller, K. von Klitzing, und K. Ploog, *Electric-field domains in superlattices: A comparison of transport and optical generation*, Surface Science **267**, 579 – 582 (1992), no. 1-3,.
- [89] H. T. Grahn, H. Schneider, und K. von Klitzing, *Optical studies of electric field domains in GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As superlattices*, Physical Review B **41**, 2890–2899 (1990).
- [90] H. T. Grahn, H. Schneider, und K. von Klitzing, *Optical detection of high-field domains in GaAs/AlAs superlattices*, Applied Physics Letters **54**, 1757–1759 (1989), no. 18,.
- [91] D. V. Lang, *Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors*, Journal of Applied Physics **45**, 3023–3032 (1974), no. 7,.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung der Dissertation unterstützt und begleitet haben.

Zunächst möchte ich mich bei Dr. Roland Zeisel, Dr. Martin Behringer und Dr. Raimund Oberschmid bedanken, die mir die Möglichkeit gaben, dieses interessante Thema bei OSRAM Opto Semiconductors zu bearbeiten.

Ebenso geht mein Dank an Prof. Dr. Achim Wixforth, der sich bereit erklärt hat, diese extern angefertigte Doktorarbeit zu betreuen. Stets nahm er sich die Zeit, um mit mir die Ergebnisse meiner Arbeit zu besprechen. Aus den zahlreichen Diskussionen während meiner Besuche in Augsburg ergaben sich immer neue Ideen und Denkanstöße für weitere Experimente zu dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Jens Ebbecke bedanken, der mir während der gesamten Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch aus den firmeninternen Diskussionen gemeinsam mit ihm und Dr. Roland Zeisel ergaben sich immer wieder interessante Ansätze.

Ferner möchte ich mich natürlich auch bei all meinen Kollegen aus der CTO TA M bedanken, einerseits für die Unterstützung im Labor und andererseits natürlich auch für die schöne Zeit. Außerdem gilt mein Dank dem gesamten Alterungsteam von OSRAM Opto Semiconductors. Dabei möchte ich mich insbesondere bei Dr. Petrus Sundgren, Dr. Andreas Rudolph und Dr. Claudia Kauss für das Wachstum der Proben bedanken, sowie bei Dr. Wolfgang Schmid für die Orientierungshilfe im Labyrinth der verschiedenen Chipprozessierungsschritte. Danke auch an Dr. Benedikt Michel für die EBIC-Messungen. Selbstverständlich möchte ich mich auch bei allen anderen Mitarbeitern in der Fertigung und in den Laboren bedanken, die mir immer mal wieder größere oder kleinere Sonderwünsche erfüllt haben.

Weiterhin geht mein Dank an Apl. Prof. Dr. Klaus Thonke und Dieter Popp, die über ihre DLTS-Untersuchungen einen weiteren Einblick in die während der Alterung stattfindenden Prozesse in einer LED-Struktur geben konnten.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Hans Christian Alt für die LVM-Untersuchungen, bei Herrn Jürgen Kolouch für die Raman-Messungen und bei Prof. Dr. Leo van Wüllen für die Festkörper-NMR-Analysen bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mir überhaupt erst meine Ausbildung ermöglichten und mich immer unterstützten.

Zu guter Letzt geht mein ganz besonderer Dank an Melanie Pfeuffer, die mich während der letzten Jahre durch alle Höhen und Tiefen begleitete und in jeglicher Hinsicht immer hinter mir stand und an mich glaubte.